



Chimie rapide atmosphérique en périphérie de mégapoles : étude du bilan des radicaux et des sources d'acide nitreux

Vincent Michoud

► To cite this version:

Vincent Michoud. Chimie rapide atmosphérique en périphérie de mégapoles : étude du bilan des radicaux et des sources d'acide nitreux. Autre [q-bio.OT]. Université Paris-Est, 2012. Français. NNT : 2012PEST1153 . tel-00804623

HAL Id: tel-00804623

<https://theses.hal.science/tel-00804623>

Submitted on 26 Mar 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Ecole Doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement

Thèse de Doctorat

Présentée à l'Université Paris Est Créteil
Pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences

Par

Vincent MICHOU

Chimie rapide atmosphérique en périphérie de Mégapoles : Etude du bilan des radicaux et des sources d'acide nitreux

Soutenance prévue le 29 Novembre 2012 devant le jury composé de :

Rapporteurs :	M. Bernard Bonsang
	M. Michel Legrand
Examineurs :	M. Bernard Aumont
	M. Sébastien Dusanter
	M. Michael Pilling
Directeur de thèse :	M. Jean-François Doussin
Co-Directrice de thèse :	Mme Aurélie Colomb

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les directeurs successifs du LISA, M. Jean-Marie Flaud et M. Gilles Bergametti, qui m'ont permis de réaliser cette thèse au sein de leur laboratoire. Ces quelques années passées au sein du LISA furent pleines d'expériences enrichissantes aussi bien sur le plan personnel que professionnel.

Je remercie chaleureusement les membres de mon jury de thèse : Messieurs Bernard Bonsang et Michel Legrand qui ont eu la lourde tâche de rapporter mon manuscrit de thèse, mais également Messieurs Sébastien Dusanter et Michael Pilling examinateurs au sein de ce jury et bien sûr Bernard Aumont qui l'a présidé et m'a aussi délivré de précieux conseils au cours de ma thèse.

Je souhaite bien entendu remercier sincèrement mes deux encadrants de thèse. Tout d'abord, Aurélie Colomb qui, bien qu'ayant quitté le laboratoire au tout début de ma thèse, a continué à s'impliquer dans le suivi de celle-ci et à m'apporter sa bonne humeur. Je n'oublie pas Jean-François Doussin qui m'a accordé sa confiance pour mener à bien cette thèse et m'a soutenu tout au long de celle-ci. Je leur suis reconnaissant pour m'avoir encadré, aidé et guidé dans mon travail ces trois dernières années.

Je voudrais dire un grand merci tout particulièrement à Marie Camredon pour son aide très précieuse avec le modèle et surtout tout le temps passé aussi bien sur le développement des codes que sur l'appui apporté pour l'analyse et la valorisation de ces résultats. Je remercie aussi tous ceux avec qui j'ai travaillé sur le terrain, en particulier Killian et Charbel, mais également Warda, Guillaume, Sébastien, Céline, Agnès et bien d'autres.

J'ai aussi une pensée pour les collègues avec qui j'ai partagé mon quotidien de thésard au LISA : merci aux membres de l'équipe (Bénédicte, Aline, Manuela, Ricardo, Arnaud) et aux étudiants et post-doctorants avec qui j'ai partagé mon bureau durant ces années : Joëlle, Junnan et Adla la première année, puis Cyrielle et Lola depuis et plus récemment Ferial. Je les remercie pour leur bonne humeur et les bons moments partagés. Je remercie encore les

membres du département technique du labo pour leur aide, je pense particulièrement à Régine, Pascal, Edouard...

Ensuite, je remercie les autres thésards et collègues des autres équipes du labo avec qui j'ai passé de très bons moments au cours des pauses, des repas le midi ou encore en dehors du labo et sans qui ces années auraient été bien moroses. Je citerais Richard, Camille, Benjamin, Adriana, Hervé, Kafila, Ludovic, Julie... et à nouveau Guitou et Marie.

Enfin, j'ai une pensée pour ma tante Isabelle qui a eu la lourde tâche de corriger l'orthographe de ce manuscrit. Je voudrais aussi remercier mes parents et mes sœurs ainsi que mes amis pour leurs encouragements et leur soutien sans faille. En dernier lieu, je remercie tout particulièrement Katia qui m'a soutenu et supporté ces trois années et surtout les mois précédents ma soutenance.

Table des Matières

Introduction	3
Chapitre 1 : Chimie radicalaire dans la troposphère	7
1.1 Structure de l'atmosphère.....	7
1.2 La Couche Limite Atmosphérique	9
1.3 L'atmosphère : un réacteur chimique.....	10
1.4 Principaux mécanismes réactionnels atmosphériques.....	12
1.4.1 Fréquences de photolyse	12
1.4.2 Les oxydes d'azotes	14
1.4.3 L'ozone.....	16
1.4.3.1 Régime riche en oxydes d'azote.....	20
1.4.3.2 Régime pauvre en oxydes d'azote.....	21
1.5 Les radicaux OH, HO ₂ et RO ₂ dans la troposphère.....	21
1.5.1 Sources de radicaux dans la troposphère.....	22
1.5.1.1 Source du radical OH	22
1.5.1.2 Source des radicaux hydroperoxydes (HO ₂) et peroxydes (RO ₂)	25
1.5.2 Réactions de propagation du cycle radicalaire	26
1.5.3 Puits de radicaux dans la troposphère	29
1.5.4 Revue des études de terrain comportant des mesures de radicaux.....	30
1.5.4.1 Bilan des études en milieux ruraux et éloignés	32
1.5.4.2 Bilan des études en milieux urbains et périurbains	36
1.5.5 Conclusion sur la chimie radicalaire	38
1.6 Chimie de l'acide nitreux	39
1.6.1 Sources de l'acide nitreux dans l'atmosphère	40
1.6.1.1 Emissions directes	41
1.6.1.2 Réactions homogènes en phase gazeuse	43
1.6.1.3 Réactions hétérogènes	44
1.6.1.4 Réactions de photolyse.....	48
1.6.2 Puits de l'acide nitreux dans l'atmosphère.....	49
1.6.3 Conclusion sur la chimie de l'acide nitreux	50
1.7 Objectifs de la thèse	51
1.7.1 Objectifs concernant la chimie radicalaire	51
1.7.2 Objectifs concernant la chimie de l'acide nitreux	52
1.7.3 Méthodologie pour répondre à ces questions	53
Chapitre 2 : Instrumentation et méthode analytique	55
2.1 Principes de mesures et tests effectués sur la mesure de composés gazeux d'intérêt atmosphériques.....	55
2.1.1 Mesure de l'ozone	55
2.1.1.1 Principe de la mesure de l'ozone.....	55
2.1.1.2 Tests et calibration effectués sur l'analyseur d'ozone.....	57
2.1.2 Mesure des Composés Organiques Volatils (COV).....	58
2.1.2.1 Méthodes d'analyse « off line » des composés organiques volatils.....	58
2.1.2.2 Méthodes d'analyse « on line » des composés organiques volatils	60
2.1.3 Mesure des oxydes d'azote (NO _x).....	62
2.1.3.1 Principe de mesures des oxydes d'azote	62
2.1.3.2 L'analyseur AC31M (Environnement SA)	63
2.1.3.3 L'analyseur NO _x TO _y (MetAIR)	64

2.1.4	Mesure du Nitrate de Peroxy Acétyle (PAN).....	68
2.1.5	Mesure du Formaldéhyde (HCHO).....	71
2.1.5.1	Principe de mesure du Formaldéhyde	71
2.1.5.2	Tests effectués sur les techniques de mesures du formaldéhyde	73
2.2	La mesure de l'acide nitreux (HONO).....	78
2.2.1	Principe de mesure de l'acide nitreux	78
2.2.1.1	Les techniques spectroscopiques pour la mesure d'HONO	78
2.2.1.2	Les techniques chimiques pour la mesure d'HONO	79
2.2.2	L'instrument NitroMAC.	80
2.2.2.1	Principe de mesure du NitroMAC.....	80
2.2.2.2	Tests sur l'instrument NitroMAC	85
2.2.2.2.1	Détermination de l'efficacité de piégeage.....	85
2.2.2.2.2	Détermination de l'interférence de NitroMAC au NO ₂	87
2.2.2.3	La campagne d'intercomparaison FIONA	88
2.3	La mesure des fréquences de photolyses.....	92
2.3.1	Principe de mesure des fréquences de photolyse	93
2.3.2	Dispositif de mesure des fréquences de photolyse durant MEGAPOLI et validation de ces mesures	94
2.4	Mesure des radicaux RO _x (OH, HO ₂ et RO ₂).....	99
2.4.1	Principe de mesure des radicaux RO _x (OH, HO ₂ et RO ₂).....	99
2.4.1.1	La technique FAGE.....	100
2.4.1.2	La technique LP-DOAS	100
2.4.1.3	La technique CIMS	101
2.4.2	L'instrument SAMU	102
2.4.3	L'instrument IU-FAGE	104
2.5	Conclusion.....	105
Chapitre 3 : Présentation des campagnes de mesures (MEGAPOLI et CalNEX)		107
3.1	Le Projet MEGAPOLI	107
3.1.1	Présentation du projet MEGAPOLI	108
3.1.1.1	Contexte Scientifique et Objectifs.....	108
3.1.1.2	Organisation du projet MEGAPOLI	110
3.1.2	Les campagnes MEGAPOLI.....	113
3.1.2.1	Déroulement des campagnes	114
3.1.2.1.1	Volet « sol »	114
3.1.2.1.2	Volet « aéroporté »	115
3.1.2.2	La campagne MEGAPOLI été au SIRTa.....	117
3.1.2.2.1	Dispositif de mesure au SIRTa durant la campagne MEGAPOLI été	117
3.1.2.2.2	Aperçu général des résultats au SIRTa durant la campagne MEGAPOLI été	119
3.1.2.2.3	Corrélation entre OH et J(O ¹ D) durant la campagne MEGAPOLI été au SIRTa	124
3.1.2.3	La campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa	125
3.1.2.3.1	Dispositif de mesure au SIRTa durant la campagne MEGAPOLI hiver	125
3.1.2.3.2	Aperçu général des résultats au SIRTa durant la campagne MEGAPOLI hiver	126
3.2	Le Projet CalNex	133
3.2.1	Contexte et objectifs du projet CalNex	133
3.2.2	La campagne CalNex 2010	136

3.2.2.1	Dispositif de mesure durant la campagne CalNex sur le site de CalTech..	138
3.2.2.2	Point de vue général des résultats sur le site de CalTech durant la campagne CalNex	139
3.2.2.3	Corrélation entre OH et J(O ¹ D) durant la campagne CalNex sur le site de CalTech	145
3.2.3	Conclusion sur la présentation des campagnes	147
Chapitre 4 : Etude du bilan radicalaire		149
4.1	Description de la méthodologie.....	149
4.1.1	L'approximation de l'Etat Quasi Stationnaire (PSS)	150
4.1.2	Modèle de boîte avec le Master Chemical Mechanism (MCM)	152
4.2	Cas de la campagne MEGAPOLI été au SIRTa	159
4.2.1	Comparaisons entre concentrations d'OH mesurées et calculées par le PSS.	159
4.2.2	Comparaisons entre les concentrations des radicaux mesurées et simulées par le modèle 0D (MCM)	163
4.2.3	Sensibilité des concentrations de radicaux simulées aux contraintes du modèle	168
4.2.4	Réaction d'HO ₂ et de CH ₃ O ₂ à la surface des aérosols : Effet sur la modélisation des radicaux	172
4.2.5	Analyse du bilan radicalaire	174
4.2.6	Conclusion concernant le cas de la campagne MEGAPOLI été au SIRTa...	182
4.3	Cas de la campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa	184
4.3.1	Analyse du bilan radicalaire	185
4.3.2	Conclusion concernant le cas de la campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa	192
4.4	Cas de la campagne CalNex (Pasadena, Californie)	193
4.4.1	Comparaisons entre concentrations d'OH mesurées et calculées par le PSS.	193
4.4.2	Comparaisons entre concentrations des radicaux mesurées et simulées par le modèle 0D (MCM)	196
4.4.3	Analyse du bilan radicalaire	201
4.4.4	Conclusion concernant le cas de la campagne CalNex sur le site de CalTech	208
4.5	Conclusion sur l'étude du bilan radicalaire lors des campagnes MEGAPOLI été, MEGAPOLI hiver et CalNex	210
Chapitre 5 : Etude de la chimie de l'acide nitreux		217
5.1	Description de la méthodologie : l'approximation de l'état quasi-stationnaire	217
5.2	Cas de la campagne MEGAPOLI été au SIRTa	221
5.2.1	Comparaisons entre concentrations d'HONO mesurées et calculées par le PSS	222
5.2.2	Etude de la source additionnelle d'HONO.....	224
5.2.3	Conclusion sur le cas de la campagne MEGAPOLI été sur le site du SIRTa	229
5.3	Cas de la campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa	230
5.3.1	Comparaisons entre concentrations d'HONO mesurées et calculées par le PSS	232
5.3.2	Etude de la source additionnelle d'HONO.....	234
5.3.3	Conclusion sur le cas de la campagne MEGAPOLI hiver sur le site du SIRTa	240
5.4	Cas de la campagne CalNex sur le site de CalTech	242
5.4.1	Comparaisons entre concentrations d'HONO mesurées et calculées par le PSS	243

5.4.2	Etude de la source additionnelle d'HONO.....	245
5.4.3	Conclusion sur le cas de la campagne CalNex sur le site de CalTech	255
5.5	Conclusion sur l'étude de la chimie de l'acide nitreux lors des campagnes MEGAPOLI été, MEGAPOLI hiver et CalNex.....	256
Conclusion.....		261
Bibliographie		266

Table des Figures

Figure 1.1 : Schéma de la structure verticale de l'atmosphère.....	8
Figure 1.2 : Schéma de l'évolution temporelle de la couche limite dans les régions anticycloniques continentales. D'après Visconti, 2001.	10
Figure 1.3 : Représentation schématique des principaux processus se déroulant dans l'atmosphère (COVO : Composés Organiques Volatils Oxygénés) [Delmas et al., 2005]	11
Figure 1.4 : Schéma simplifié du réacteur chimique atmosphérique.	12
Figure 1.5 : Domaine spectral d'absorption des principaux photo-oxydants troposphériques (O_3 , NO_2 , HONO, HCHO). Les zones hachurées représentent les longueurs d'ondes où les rendements quantiques sont non-nuls (Calvert, 1993)	14
Figure 1.6 : Schéma du cycle de Leighton	17
Figure 1.7 : Evolution du rapport de Leighton (Φ) en fonction des NO_x durant la campagne ICARTT qui s'est déroulée sur un site rural dans le New Hampshire (USA) [Griffin et al., 2007].....	18
Figure 1.8 : Schéma de la chimie radicalaire, illustrant les principales voies chimiques établies de la troposphère [Liu et al., 2012]	19
Figure 1.9 : Profil type de la vitesse de production d'ozone en fonction de la quantité de d'oxydes d'azote [Mc Keen et al., 1991 ; Liu et al., 1992].....	20
Figure 1.10 : Schéma de la réaction d'ozonolyse d'un alcène [Salisbury et al., 2001].....	24
Figure 1.11 : Schéma représentant le mécanisme d'oxydation des alcènes par le radical NO_3 [Salisbury et al., 2001]	26
Figure 1.12 : Schéma simplifié de l'oxydation du méthane dans la troposphère.....	28
Figure 1.13 : Comparaison mesure/modèle des profils journaliers moyens des concentrations d'OH et HO_2 en milieux forestier. Les traits rouges représentent la mesure, le trait plein bleu le modèle utilisant RACM de référence et le trait bleu pointillé le modèle utilisant RACM auquel ont été ajoutées les réactions (R1.30 et R1.31) [Hofzumahaus et al., 2009].....	34
Figure 1.14 : Evolution du rapport entre concentrations d'OH mesurées et modélisées en fonction des concentrations d'isoprène. Les cercles représentent les médianes du rapport pour les intervalles d'isoprène et les triangles noirs des données mesurées individuelles [Ren et al., 2008].....	35
Figure 1.15 : Comparaison entre concentrations d' HO_x mesurées et modélisées pour la campagne (MCMA). Les carrés correspondent aux médianes des mesures et les lignes orange	

et noires correspondent aux concentrations modélisées pour les simulations où les dicarbonyles sont respectivement non-contraints ou contraints [Dusanter et al. 2009b]..... 38

Figure 1.16 : Taux de formation calculés du radical OH pour une campagne en Californie (1987) [Finlayson-Pitts et Pitts, 2000] 39

Figure 1.17 : Rapports d'émission d'HONO pour des feux de biomasse [Veres et al., 2010] 43

Figure 1.18 : Effet de la photolyse d'HNO₃ à la surface du sol sur la formation d'HONO [Zhou et al., 2003] 46

Figure 1.19 : Schéma de la formation d'HONO à partir des nitrites du sol [Su et al., 2011].. 47

Figure 1.20 : Mécanisme simplifié pour la formation d'HONO par les réactions hétérogènes de NO₂ sur des surfaces organiques photosensibilisées [George et al., 2005 ; Stemmler et al., 2006 ; Kleffmann, 2007] 48

Figure 1.21 : Profil journalier moyen de la source additionnelle d'HONO calculé lors de la campagne PRIDE-PRD2006 [Li et al., 2012]. Les points bleus représentent l'ensemble des points calculés et moyennés toutes les 5min et les croix rouges représentent les moyennes horaires de ces calculs avec des barres d'erreurs correspondant aux incertitudes 1σ..... 51

Figure 2.1 : Schéma de fonctionnement de l'analyseur d'ozone 49C (Thermo Env.) 57

Figure 2.2 : Schéma général de principe de l'analyseur AC31M (Environnement SA)..... 64

Figure 2.3 : Schéma de principe de l'instrument NO_xTO_y (PM : PhotoMultiplicateur)..... 65

Figure 2.4 : Schéma de caractérisation des voies du NO_xTO_y..... 65

Figure 2.5 : Estimation de l'interférence à l'ozone de la voie 1 du NO_xTO_y..... 67

Figure 2.6 : Photo du GC-PAN (MetCon) 68

Figure 2.7 : Schéma simplifié de la calibration du GC-PAN..... 70

Figure 2.8 : droite d'étalonnage du GC-PAN 70

Figure 2.9 : Vue de l'instrument AMOVOC pour la mesure des COV et du HCHO..... 72

Figure 2.10 : Schéma de la partie HCHO d'AMOVOC 72

Figure 2.11 : Schéma de l'intercomparaison de la mesure du formaldéhyde du 12/10/2011 .. 73

Figure 2.12 : Résultats de l'intercomparaison de la mesure du formaldéhyde du 12/10/2010 74

Figure 2.13 : Schéma de l'intercomparaison de la mesure du formaldéhyde du 08/03/2011 .. 76

Figure 2.14 : Résultats de l'intercomparaison de la mesure du formaldéhyde du 08/03/2011	77
Figure 2.15 : Schéma de l'ancienne version de NitroMAC	81
Figure 2.16 : Module de prélèvement/dérivatisation d'HONO : NitroMAC (vue de l'extérieur à gauche et vue de l'intérieur à droite) [Afif, 2008].....	81
Figure 2.17 : Schéma de la nouvelle version de NitroMAC	83
Figure 2.18 : Photos de la nouvelle tête de prélèvement ainsi que du module NitroMAC et de l'HPLC	84
Figure 2.19 : Illustration du montage de génération d'HONO [Afif, 2008].	86
Figure 2.20 : Dispositif expérimental pour déterminer l'interférence de NitroMAC au NO ₂ [Afif, 2008].....	87
Figure 2.21 : Photos de la chambre de simulation EUPHORE	88
Figure 2.22 : Résultats de l'expérience 1 du projet FIONA conduite le 17 Mai 2010	89
Figure 2.23 : Résultats de l'expérience 3 du projet FIONA conduite le 25 Mai 2010	90
Figure 2.24 : Expérience de détermination de l'interférence de NitroMAC au SO ₂ conduite sur la chambre de simulation CESAM du LISA.	90
Figure 2.25 : Caractérisation de l'interférence de NitroMAC au SO ₂	91
Figure 2.26 : Photo de MILEAGE avec son mat télescopique de 9m.	95
Figure 2.27 : Calibration du filtro-radiomètre J(NO ₂)	96
Figure 2.28 : Estimation du Facteur de réponse du filtro-radiomètre J(O ¹ D).....	97
Figure 2.29 : Photo du spectroradiomètre LI-1800 avec un système permettant d'alterner manuellement un rayonnement solaire total et un rayonnement solaire diffus sur le récepteur de l'instrument.....	98
Figure 2.30 : Photo de l'instrument SAMU durant la campagne MEGAPOLI été	103
Figure 3.1 : Pourcentage de la population mondiale vivant en zone urbaine [United Nations, 2011]	108
Figure 3.2 : Organisation de MEGAPOLI en Groupe de travail.....	111
Figure 3.3 : Les sites de mesure au sol durant les campagnes MEGAPOLI.....	115

Figure 3.4 : Photo de l'ATR-42 et des trois plateformes mobiles déployées durant MEGAPOLI été.....	116
Figure 3.5 ; exemple de plan de vol pour le secteur sud-ouest	117
Figure 3.6 : Mesures de NO_x , O_3 , HONO, $\text{J}(\text{O}^1\text{D})$, OH, RO_x et direction du vent durant la campagne MEGAPOLI été au Sirta [Michoud et al., 2012]	119
Figure 3.7 : Profils journaliers moyens d' O_3 , NO_x , HONO, OH, RO_x et $\text{J}(\text{O}^1\text{D})$ moyennés toutes les 10min (campagne MEGAPOLI été) [Michoud et al., 2012].....	121
Figure 3.8 : Corrélation entre concentrations d'OH et $\text{J}(\text{O}^1\text{D})$ durant la campagne MEGAPOLI été au Sirta (entre le 09 et le 26 Juillet 2010) [Michoud et al., 2012].	124
Figure 3.9 : Mesures de NO_x , O_3 , HONO, $\text{J}(\text{O}^1\text{D})$ et direction du vent durant la campagne MEGAPOLI hiver au Sirta.....	127
Figure 3.10 : Profils journaliers moyens d' O_3 , NO_x , HONO, et $\text{J}(\text{O}^1\text{D})$ moyennés toutes les 10min (campagne MEGAPOLI hiver). Les barres verticales représentent l'écart type des mesures sur l'ensemble de la campagne.	129
Figure 3.11 : Logo du projet CalNex représentant connexion entre qualité de l'air et changement climatique [NOAA, 2008]	133
Figure 3.12 : l'avion NOAA WP-3D Orion.....	137
Figure 3.13 : Le bateau de recherche NOAA R/V Ronald H. Brown.....	137
Figure 3.14 : Mesures de NO_x , O_3 , HONO, $\text{J}(\text{O}^1\text{D})$, OH, HO_2^* et direction du vent durant la campagne CalNex sur le site de CalTech.....	140
Figure 3.15 : Profils journaliers moyens d' O_3 , NO_x , HONO, OH, HO_2^* et $\text{J}(\text{O}^1\text{D})$ moyennés toutes les 15min (campagne CalNex). Les barres verticales représentent l'écart type des mesures sur l'ensemble de la campagne.	142
Figure 3.16 : Corrélation entre OH et $\text{J}(\text{O}^1\text{D})$ durant la campagne CalNex.....	146
Figure 4.1 : Profile de la hauteur de couche limite pour les simulations de la campagne CalNEX.	153
Figure 4.2 : Corrélations entre les concentrations de radicaux simulées par les trois versions du modèle pour la campagne MEGAPOLI été	156
Figure 4.3 : Comparaison des concentrations de MVK mesurées et simulées par les différentes versions du modèle pour les 5 premiers jours de la campagne MEGAPOLI été.....	158

Figure 4.4 : Comparaison entre les concentrations d'OH mesurées et calculées par deux équations PSS incluant (PSS ₂) ou non (PSS ₁) l'ozonolyse des alcènes comme source d'OH.	160
Figure 4.5 : Profil journalier moyen des concentrations d'OH mesurées, calculées par PSS (PSS ₁) et modélisées par les versions 5-day spin up model et 1h dilution model du modèle. Les barres d'incertitudes pour les concentrations d'OH mesurées représentent l'écart type des mesures d'OH pour l'ensemble de la campagne MEGAPOLI été.	160
Figure 4.6 : Corrélations entre les concentrations d'OH mesurées et calculées par PSS (PSS ₁ panneau du haut) et PSS ₂ panneau du bas)).	161
Figure 4.7 : Evolution du rapport [OH] _{PSS1} /[OH]mesurées en fonction des concentrations de NO _x . La droite pointillée représente un rapport de 1.	162
Figure 4.8 : Comparaisons des concentrations d'OH mesurées (carrés noirs) et simulées par deux versions du modèle : 5-day spin up model (cercles rouges) et 1h dilution model (triangles bleus).	163
Figure 4.9 : Corrélations entre concentrations d'OH simulées par le 5-day spin up model (panneau du haut)) ou le 1h dilution model (panneau du bas)) et mesurées.	164
Figure 4.10 : Variation du rapport [OH]modélisées/[OH]mesurées en fonction de la concentration de NO _x . La version du modèle utilisée est la version de référence (5-day spin up model). La ligne pointillée représente un rapport de 1.	165
Figure 4.11 : Comparaisons des concentrations de [HO ₂]+[RO ₂] mesurées (carrés noirs) et simulées par deux versions du modèle : 5-day spin up model (cercles rouges) et 1h dilution model (triangles bleus).	166
Figure 4.12 : Variation du rapport [HO ₂ +RO ₂] modélisées/[HO ₂ +RO ₂] mesurées en fonction de la concentration de NO _x . La version du modèle utilisée est la version de référence (5-day spin up model). La ligne pointillée représente un rapport de 1.	166
Figure 4.13 : Corrélations entre concentrations de RO _x simulées par le 5-day spin up model (panneau du haut)) ou le 1h dilution model (panneau du bas)) et mesurées.	167
Figure 4.14 : Profil journalier moyen des concentrations de RO _x mesurées et modélisées par les versions 5-day spin up model et 1h dilution model du modèle. Les barres d'incertitudes pour les concentrations de RO _x mesurées représentent l'écart type des mesures de RO _x pour l'ensemble de la campagne.	168
Figure 4.15 : Pourcentage moyen des perturbations des concentrations simulées d'OH (triangles rouges), d'HO ₂ (carrés bleus) et de RO ₂ (losanges verts) comparé à la simulation de référence.	169
Figure 4.16 : Effet de l'addition de la perte des radicaux HO ₂ et CH ₃ O ₂ à la surface des aérosols sur les concentrations simulées d'OH et RO ₂ . Les carrés noirs représentent la mesure, les cercles rouges représentent le modèle de référence, les triangles bleus représentent le modèle de base avec l'ajout de la perte des radicaux à la surface des aérosols avec un γ_{HO_2} de	

0,2 et les losanges verts représentent le modèle de base avec l'ajout de la perte des radicaux à la surface des aérosols avec un γ_{HO_2} de 1. En raison de résultats très proches, les symboles bleus, verts et rouges sont difficiles à discerner. 174

Figure 4.17 : Fraction des différents processus impliqués dans la production et la perte des radicaux OH, HO₂ et RO₂ pour une simulation d'un jour contraint avec les données journalières moyennées sur l'ensemble de la campagne MEGAPOLI été. 175

Figure 4.18 : Contribution des COV mesurés (en bleu) ou non mesurés (en vert) dans la voie de consommation du radical OH via sa réaction avec les COV, d'après une simulation d'un jour du modèle de référence contraint avec les données journalières moyennées sur l'ensemble de la campagne MEGAPOLI été pour toutes les espèces et paramètres mesurés. 177

Figure 4.19 : Taux d'initiation et de terminaison des radicaux calculés par le modèle de référence pour une simulation d'un jour contrainte par les valeurs journalières moyennées sur la campagne MEGAPOLI été de l'ensemble des espèces et paramètres. 179

Figure 4.20 : Taux des réactions d'initiation (flèches vertes), de propagation (flèches noires) et de terminaison (flèches rouges) moyennés entre 06:00 et 18:00 (UTC). Ces résultats proviennent d'une simulation d'un jour du modèle de référence contraint avec les données journalières moyennées sur l'ensemble de la campagne MEGAPOLI été pour toutes les espèces et paramètres mesurés. Les nombres représentent les taux de réaction en 10⁶ molecule.cm⁻³.s⁻¹. 181

Figure 4.21 : Fraction des différents processus impliqués dans la production et la perte des radicaux OH, HO₂ et RO₂ pour une simulation d'un jour contraint avec les données journalières moyennées sur l'ensemble de la campagne MEGAPOLI hiver. 185

Figure 4.22 : Contribution des COV mesurés (en bleu) ou non mesurés (en vert) dans la voie de perte du radical OH via sa réaction avec les COV, d'après une simulation d'un jour du modèle de référence contraint avec les données journalières moyennées sur l'ensemble de la campagne MEGAPOLI hiver pour toutes les espèces et paramètres mesurés. 187

Figure 4.23 : Taux d'initiation et de terminaison des radicaux calculés par le modèle de référence pour une simulation d'un jour contrainte par les valeurs journalières moyennées sur la campagne MEGAPOLI hiver de l'ensemble des espèces et paramètres. 189

Figure 4.24 : Taux des réactions d'initiation (flèches vertes), de propagation (flèches noires) et de terminaisons (flèches rouges) moyennés entre 08:00 et 16:00 (UTC). Ces résultats proviennent d'une simulation d'un jour du modèle de référence contraint avec les données journalières moyennées sur l'ensemble de la campagne MEGAPOLI hiver pour toutes les espèces et paramètres mesurés. Les nombres représentent les taux de réaction en 10⁶ molecule.cm⁻³.s⁻¹. 191

Figure 4.25 : Comparaison entre les concentrations d'OH mesurées et calculées par l'approximation de l'état quasi stationnaire (PSS). 193

Figure 4.26 : Profil journalier moyen des concentrations d'OH mesurées, calculées par PSS (PSS₁) et modélisées par la version de référence du modèle. Les barres d'incertitudes pour les

concentrations d'OH mesurées représentent l'écart type des mesures d'OH pour l'ensemble de la campagne CalNex..... 194

Figure 4.27 : Evolution du rapport $[OH]_{PSS1}/[OH]_{mesurées}$ en fonction des concentrations de NO_x pour la campagne CalNex. Les points bleus représentent les données mesurées les dimanches et les points noirs, les données des autres jours de la campagne. La droite pointillée représente un rapport de 1. 195

Figure 4.28 : Corrélation entre les concentrations d'OH mesurées et calculées par PSS. Les points bleus représentent les données des dimanches 196

Figure 4.29 : Comparaison des concentrations d'OH mesurées (carrés noirs) et simulées par le modèle de référence (cercles rouges). 197

Figure 4.30 : Corrélation entre les concentrations d'OH mesurées et modélisées par le modèle de référence 198

Figure 4.31 : Comparaisons des concentrations de HO_2^* mesurées (carrés noirs), d' HO_2 simulées (ronds rouges), d' HO_2^* simulées (triangles bleus) et de RO_x simulées (losanges verts). Les simulations ont été faites avec le modèle de référence..... 198

Figure 4.32 : Profil journalier moyen des concentrations d' HO_2^* mesurées (carrés noirs), d' HO_2 simulées (ronds rouges), d' HO_2^* simulées (triangles bleus) et de RO_x simulées (losanges verts). Les simulations ont été faites avec le modèle de référence. Les barres d'incertitudes pour les concentrations d' HO_2^* mesurées représentent l'écart type des mesures d' HO_2^* pour l'ensemble de la campagne CalNex..... 199

Figure 4.33 : Corrélations entre les concentrations mesurées d' HO_2^* et les concentrations simulées d' HO_2 , d' HO_2^* et de RO_x . Les simulations ont été réalisées avec le modèle de référence. 200

Figure 4.34 : Fraction des différents processus impliqués dans la production et la perte des radicaux OH, HO_2 et RO_2 pour une simulation d'un jour contraint avec les données journalières moyennées sur l'ensemble de la campagne CalNex..... 202

Figure 4.35 : Contribution des COV mesurés (en bleu) ou non mesurés (en vert) dans la voie de perte du radical OH via sa réaction avec les COV, d'après une simulation d'un jour du modèle de référence contraint avec les données journalières moyennées sur l'ensemble de la campagne CalNex pour toutes les espèces et paramètres mesurés. 204

Figure 4.36 : Taux d'initiation et de terminaison des radicaux calculés par le modèle de référence pour une simulation d'un jour contrainte par les valeurs journalières moyennées sur la campagne CalNex de l'ensemble des espèces et paramètres. 206

Figure 4.37 : Taux des réactions d'initiation (flèches vertes), de propagation (flèches noires) et de terminaison (flèches rouges) moyennés entre 06:00 et 18:00 (heure locale). Ces résultats proviennent d'une simulation d'un jour du modèle de référence contraint avec les données journalières moyennées sur l'ensemble de la campagne CalNex pour toutes les espèces et paramètres mesurés. Les nombres représentent les taux de réaction en $10^6 \text{ molecule.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ 208

Figure 5.1 : Comparaison entre les concentrations d'HONO mesurées (trait plein noir) et calculées par deux équations PSS incluant la formation hétérogène et l'émission directe (PSS ₂ : points bleus) ou non (PSS ₁ : points rouges) pour la campagne MEGAPOLI été.	222
Figure 5.2 : Profil journalier moyen des concentrations d'HONO mesurées (trait plein noir), calculées par deux équations PSS incluant (PSS ₂ : trait plein bleu) ou non (PSS ₁ : trait plein rouge) la formation hétérogène et l'émission directe d'HONO. Les barres d'incertitudes pour les concentrations d'HONO mesurées représentent l'écart type des mesures d'HONO pour l'ensemble de la campagne MEGAPOLI été.	223
Figure 5.3 : profil journalier moyen de la source additionnelle d'HONO calculée d'après l'équation (5. 10) au cours de la campagne MEGAPOLI été au SIRTa (heure locale).	224
Figure 5.4 : Corrélations entre la source inconnue d'HONO et [NO ₂], [NO], [NO ₂] ² , [NO]*[NO ₂], les concentrations de suies (BC) et BC*[NO ₂] pour la campagne MEGAPOLI été au SIRTa.	226
Figure 5.5 : Corrélations entre la source inconnue d'HONO et J(NO ₂) et le produit de J(NO ₂) et de l'humidité du sol à 5cm de profondeur pour la campagne MEGAPOLI été au SIRTa. Les points ont été colorés en fonction des dates.	227
Figure 5.6 : Evolution du rapport entre concentrations d'OH modélisées et mesurées en fonction des fréquences de photolyse de J(NO ₂) durant la campagne MEGAPOLI été. La ligne pointillée horizontale représente un rapport de 1. La ligne pointillée verticale représente les valeurs maximum de J(NO ₂) rencontrées pendant la campagne MEGAPOLI hiver.	231
Figure 5.7 : Comparaison entre les concentrations d'HONO mesurées (trait plein noir) et calculées par deux équations PSS incluant (PSS ₂ : points bleus) ou non (PSS ₁ : points rouges) la formation hétérogène et l'émission directe d'HONO pour la campagne MEGAPOLI hiver.	232
Figure 5.8 : Profils journaliers moyens des concentrations d'HONO mesurées (trait plein noir), calculées par deux équations PSS incluant (PSS ₂ : trait plein bleu) ou non (PSS ₁ : trait plein rouge) la formation hétérogène et l'émission directe d'HONO. Les barres d'incertitudes pour les concentrations d'HONO mesurées représentent l'écart type des mesures d'HONO pour l'ensemble de la campagne MEGAPOLI hiver.	233
Figure 5.9 : Profil journalier moyen de la source additionnelle d'HONO calculée d'après l'équation (5. 10) au cours de la campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa.	234
Figure 5.10 : Corrélations entre la source inconnue d'HONO et [NO ₂], [NO], [NO ₂] ² et [NO]*[NO ₂] pour la campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa.	235
Figure 5.11 : Corrélations entre la source inconnue d'HONO et J(NO ₂) et le produit de J(NO ₂) et de l'humidité du sol à 5cm de profondeur pour la campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa. Les points ont été coloriés en fonction des dates	237

Figure 5.12 : Corrélations entre la source inconnue d'HONO et $J(\text{NO}_2)$ et le produit de $J(\text{NO}_2)$ et de l'humidité du sol à 5cm de profondeur pour l'ensemble de la campagne MEGAPOLI hiver exception faite du 13 Février 2010 à gauche et pour le 13 Février 2010 à droite.....	238
Figure 5.13 : Evolution de l'albédo moyenné entre 10h et 15h durant la campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa.....	240
Figure 5.14 : Comparaison entre les concentrations d'HONO mesurées (trait plein noir) et calculées par l'équation PSS_1 (points rouges) pour la campagne CalNex selon un pas de temps de 15min.	243
Figure 5.15 : Profils journaliers moyens des concentrations d'HONO mesurées (trait plein noir), calculées par le PSS (PSS_1 : trait plein rouge). Les barres d'incertitudes pour les concentrations d'HONO mesurées représentent l'écart type des mesures d'HONO pour l'ensemble de la campagne MEGAPOLI hiver.....	244
Figure 5.16 : Profil journalier moyen de la source additionnelle d'HONO calculée d'après l'équation (5. 10) au cours de la campagne CalNex sur le site de CalTech à Pasadena.	245
Figure 5.17 : Corrélations entre la source inconnue d'HONO et $[\text{NO}_2]$, $[\text{NO}]$, $[\text{NO}_2]^2$, $[\text{NO}][\text{NO}_2]$, BC et $\text{BC}[\text{NO}_2]$ pour la campagne CalNex sur le site de CalTech.	247
Figure 5.18 : Corrélations entre la source inconnue d'HONO et $J(\text{NO}_2)$ et le produit de $J(\text{NO}_2)$ et de l'humidité relative pour la campagne CalNex sur le site de CalTech.	248
Figure 5.19 : Evolution des concentrations d'acides nitreux mesurées durant la campagne CalNex par trois techniques différentes et à des altitudes diverses : environ 3m pour NitroMAC (trait rouge), 5m pour le CIMS (trait vert) et 8m pour la CRDS (trait bleu) avec un pas de temps unifié d'une heure (heure UTC).	250
Figure 5.20 : corrélations entre la source additionnelle d'HONO observée et les concentrations gazeuses d' HNO_3 , le produit des $J(\text{NO}_2)$ et des concentrations d' HNO_3 et le produit des $J(\text{NO}_2)$, de l'humidité relative et des concentrations d' HNO_3 pour la campagne CalNex. Les points ont été coloriés en fonction des dates.	251
Figure 5.21 : corrélations entre la source additionnelle d'HONO observée et les concentrations gazeuses d' HNO_3 , le produit des $J(\text{NO}_2)$ et des concentrations d' HNO_3 et le produit des $J(\text{NO}_2)$, de l'humidité relative et des concentrations d' HNO_3 pour la période du 05 au 10 Juin 2010 pendant la campagne CalNex.	252
Figure 5.22 : Evolution du rayonnement solaire, de la Pression, de la Température et de l'humidité relative entre le 05 et le 15 Juin 2010 durant la campagne CalNex. La ligne verticale représente la transition de conditions climatiques entre le début et la fin de cette période (le 11/06/2010).	254

Liste des Tableaux

Tab 1. 1 : Vitesse de dépôt d'HONO sur des surfaces herbeuses [Stutz et al., 2002].....	50
Tab 3. 1 : Mesures effectuées et techniques de mesure déployées pendant la campagne MEGAPOLI été au SIRTa [Michoud et al., 2012].	118
Tab 3. 2 : Liste des COV mesurés durant la campagne MEGAPOLI été [Michoud et al., 2012].	123
Tab 3. 3 : Mesures effectuées et techniques de mesure déployées pendant la campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa.....	126
Tab 3. 4 : Liste des COV mesurés durant la campagne MEGAPOLI hiver	131
Tab 3. 5 : Mesures effectuées et techniques de mesure déployées pendant la campagne CalNex sur le site de CalTech	139
Tab 3. 6 : Liste des COV mesurés durant la campagne CalNex	144
Tab 3. 7 : Comparaison des niveaux moyens de NO _x , O ₃ , certains COV, HONO et température mesurés durant les campagnes MEGAPOLI été et hiver et la campagne CalNex	148
Tab 4. 1 : Sensibilité des concentrations simulées d'OH, HO ₂ et RO ₂ aux contraintes du modèle.	169
Tab 4. 2 : Contributions diurnes moyennes à l'initiation et la terminaison du cycle radicalaire des divers processus pour les campagnes MEGAPOLI été, MEGAPOLI hiver et CalNex et pour les campagnes MCMA à Mexico city et PUMA hiver dans le centre ville de Birmingham (Royaume Uni).	211
Tab 5. 1 : Comparaison des intensités des sources inconnues d'HONO en fonction du milieu étudié.	258

Introduction

L'atmosphère est un milieu multiphasique où se déroule un grand nombre de réactions complexes. Ces réactions mettent en jeu à la fois des composés présents naturellement dans l'atmosphère et des composés dont la présence est le fruit des activités anthropiques. Ces derniers sont appelés polluants atmosphériques et résultent soit d'émissions liées à des activités humaines soit à des transformations chimiques de polluants émis par ces activités. Dans le premier cas, ces polluants sont dits primaires et dans le deuxième cas, ils sont dits secondaires. Ainsi, la composition de l'atmosphère a fortement été perturbée par l'action de l'homme depuis le XIX^e siècle notamment en raison du développement des activités industrielles et de l'augmentation des zones urbaines découlant de l'accroissement démographique. Ces changements dans la composition de l'atmosphère sont également responsables d'une altération de la chimie se déroulant dans celle-ci et donc de plusieurs phénomènes observés durant le siècle dernier tel que : le « smog » photochimique urbain, les pluies acides, le trou dans la couche d'ozone ou encore le réchauffement climatique [Seinfeld et Pandis, 1998].

À la fin des années 1940, un phénomène particulier a commencé à impacter le bassin de Los Angeles. C'est la première observation du « smog » photochimique qui se traduit par un air ambiant contenant de fortes concentrations d'oxydants gazeux irritants, nocifs et phytotoxiques [Finlayson-Pitts et Pitts, 2000]. Ce phénomène a depuis été observé lors d'épisodes de fort ensoleillement dans plusieurs zones urbaines de la planète où existent d'importantes émissions de Composés Organiques Volatils (COV) et d'oxydes d'azotes (NO_x) par des sources mobiles (trafic automobile...) ou fixes (industries...). Le principal polluant secondaire atmosphérique formé lors de ce phénomène est l'ozone. Dès les années 50, la formation de ce composé dans la troposphère a été identifiée comme provenant de la photolyse du dioxyde d'azote, celui-ci étant formé majoritairement par la réaction de l'ozone avec le monoxyde d'azote émis en grande quantité dans les zones urbaines [Finlayson Pitts et Pitts, 2000]. Pour qu'une production nette d'ozone soit possible, une inter-conversion du NO en NO_2 sans consommation d'ozone est donc nécessaire.

Or le radical OH a été identifié comme le principal oxydant de l'atmosphère de jour [Levy et al., 1972]. De ce fait, ce radical contrôle la chimie diurne à la fois en milieu rural et en milieu urbain. Il contrôle notamment le temps de vie de la plupart des espèces gazeuses et notamment des COV. En effet, le radical OH initie un cycle réactionnel en oxydant les composés organiques. Ce cycle met en jeu d'autres espèces radicalaires (les radicaux alcoxy, organo-péroxy et hydro-péroxy) et conduit à l'inter-conversion du NO en NO₂ puis à la reformation du radical OH. Ce cycle est ainsi à l'origine de la production nette d'ozone. Au cours de ce cycle d'autres espèces secondaires sont formées tels que les nitrates organiques, les PANs ou encore des composés organiques volatils oxygénés (COVO) type aldéhydes et cétones. Ces derniers peuvent à leur tour être oxydé par le radical OH et ainsi entretenir le cycle radicalaire. Cette oxydation par étape des composés organiques peut également conduire à la formation d'espèces fortement fonctionnalisées et donc peu volatiles. Ces espèces peuvent alors condenser sur la phase aérosol entraînant ainsi la formation d'Aérosols Organiques Secondaires (AOS) [Kanakidou et al., 2005]. Ces derniers sont des composés d'intérêt car ils ont un impact sur la santé, pouvant pénétrer profondément dans le système respiratoire de par leur taille, et le climat de par leurs propriétés d'absorption et de diffusion du rayonnement solaire. Le cycle radicalaire agit donc comme le moteur de l'oxydation des composés organiques et conduit ainsi à la formation de polluants secondaires d'intérêt atmosphérique. L'initiation de ce cycle se fait par divers processus photolytiques tels que la photolyse de l'ozone, la photolyse du formaldéhyde ou la photolyse de l'acide nitreux, entre autres.

La compréhension de la plupart des processus chimiques se déroulant dans l'atmosphère nécessite donc l'étude des déterminants de cette chimie radicalaire. Nous nous proposons donc d'étudier la chimie des radicaux et la chimie d'un des précurseurs de ces radicaux : l'acide nitreux. Ces études reposeront sur des campagnes de terrains où les radicaux (OH, HO₂ et RO₂), l'acide nitreux, ainsi qu'un grand nombre d'autres composés (COV, NO_x, O₃...) et de paramètres environnementaux ont été mesurés. Ces campagnes se sont déroulées dans des environnements variés (urbain, suburbain) et à des saisons différentes (hiver, été) afin de voir l'impact de ces deux paramètres sur les objets de notre étude.

Cette étude s'articulera ainsi en plusieurs parties :

- Dans un premier chapitre, nous présenterons le contexte général de notre étude, en détaillant l'état des connaissances sur les deux aspects de celle-ci à savoir la chimie radicalaire et la chimie de l'acide nitreux. Ceci nous amènera, ainsi, à poser un questionnement scientifique qui sera à la base de l'étude.
- Dans le deuxième chapitre, les différentes techniques de mesures et les différents instruments déployés au cours de cette étude seront présentés. Il sera également fait état, dans ce chapitre, des divers tests de validation de ces mesures qui ont été réalisés. La mesure des principaux composés (O_3 , COV, NO_x , PAN, HCHO), la présentation de l'instrument développé au laboratoire et dédié à la mesure de l'acide nitreux (NitroMAC), la mesure des fréquences de photolyse et enfin la mesure des radicaux seront ainsi exposées.
- Le chapitre trois présentera les projets dans lesquels s'est inscrite notre étude ainsi que le dispositif des campagnes incluses dans ces projets : les campagnes MEGAPOLI été et hiver et la campagne CalNex. Le contexte scientifique et les principaux objectifs des projets MEGAPOLI et CalNex seront ainsi exposés. Une vue d'ensemble des principaux résultats des trois campagnes sera également présentée, et ce, afin d'établir une comparaison des conditions rencontrées durant celles-ci.
- Dans le chapitre quatre seront présentés les résultats de l'étude sur la chimie radicalaire pour les trois campagnes de terrain. Cette étude repose sur la simulation des concentrations de radicaux via l'approche de l'état quasi-stationnaire et à partir d'un modèle 0D. Ces simulations ont pour but de comparer les concentrations de radicaux simulées et mesurées afin d'identifier d'éventuels processus manquants ou mésestimés dans les modèles. L'analyse du bilan radicalaire a également été réalisée pour les trois campagnes à partir des simulations du modèle 0D, afin de déterminer les processus clés responsables de l'initiation, de la propagation et de la terminaison du cycle radicalaire.
- Dans le chapitre cinq seront présentés les résultats de l'étude sur la chimie de l'acide nitreux pour les trois campagnes de terrain. Dans ce chapitre les concentrations d'acide nitreux calculées par l'approximation de l'état quasi-

stationnaire sont comparées aux concentrations mesurées d'acide nitreux. Ces comparaisons ont permis d'identifier des sources manquantes d'HONO et de les caractériser.

- Enfin, une conclusion sera apportée sur les résultats obtenus et avancées réalisées au cours de cette étude et des perspectives seront proposées.

Chapitre 1 : Chimie radicalaire dans la troposphère

L'atmosphère est composée majoritairement d'azote (78%), d'oxygène (21%) et d'argon (1%). Cependant, il existe d'autres espèces chimiques gazeuses qui bien que présentes en petite quantité (de quelques ppt à quelques ppm) peuvent avoir un impact très important notamment sur la qualité de l'air ou le climat. On les appelle les espèces traces. En plus de ces espèces gazeuses, l'atmosphère est également constituée de particules en suspension dans l'air qui sont appelées aérosols. Certaines de ces espèces à la fois gazeuses et particulaires sont émises dans l'atmosphère, aussi bien par des sources naturelles qu'anthropiques. Ce sont les espèces primaires. Une fois émises, ces espèces sont transportées sur des distances plus ou moins longues et peuvent ensuite être déposées sur le sol, par des phénomènes de dépôt sec ou de dépôt humide, ou bien être transformées chimiquement en espèces secondaires. Dans l'atmosphère, ces transformations chimiques se font par le biais d'oxydants.

Le radical Hydroxyle (OH) est le principal oxydant de la troposphère durant le jour [Levy, 1972]. Il joue, ainsi, un rôle important dans l'oxydation de nombreuses espèces atmosphériques, conduisant à la formation des polluants secondaires, tels que l'ozone (O_3) et les Aérosols Organiques Secondaires (AOS), via un cycle radicalaire où OH est régénéré et où d'autres radicaux, tels que les radicaux peroxy (RO_2), alcoxy (RO) et hydroperoxy (HO_2), jouent un rôle important. Ce cycle fait ainsi office de moteur des transformations chimiques se déroulant dans l'atmosphère. Une bonne connaissance des processus de ce cycle est donc primordiale pour la compréhension et l'évaluation des transformations chimiques conduisant à la formation de secondaires tels que l'ozone et les aérosols organiques secondaires.

1.1 Structure de l'atmosphère

La Figure 1.1 présente les différentes régions de l'atmosphère de manière schématique. L'atmosphère se divise, ainsi, en plusieurs couches qui se caractérisent par leurs profils de températures.

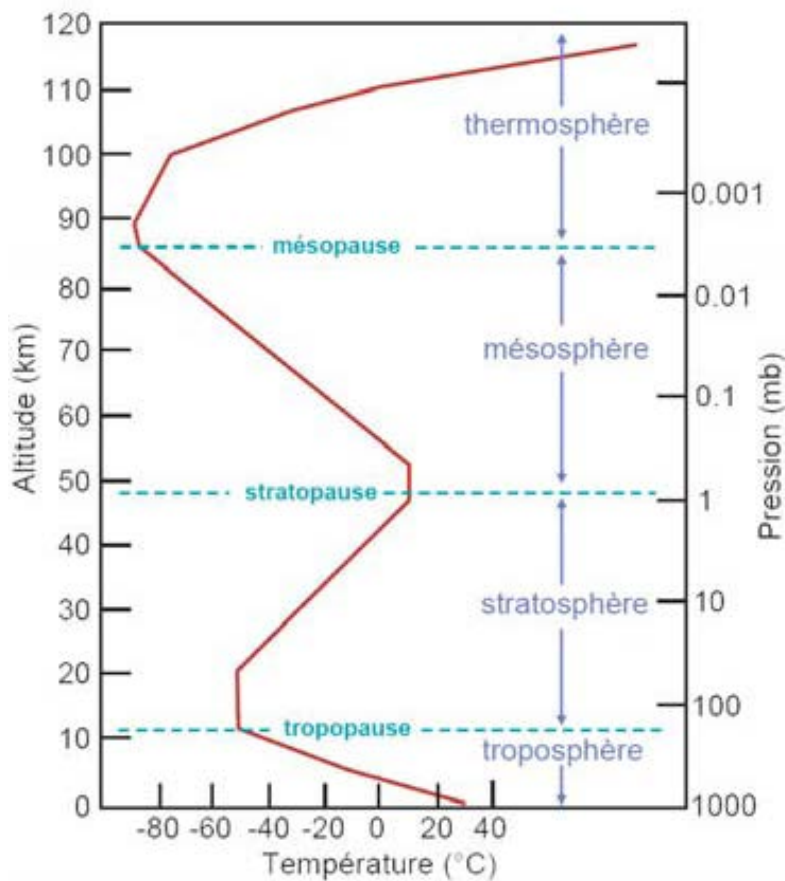


Figure 1.1 : Schéma de la structure verticale de l'atmosphère

La couche la plus proche de la surface de la terre, la Troposphère, se caractérise, généralement, par la décroissance de la température avec l'altitude. Ceci est dû à l'important effet de réchauffement à la surface, en raison de l'absorption des radiations par le sol qui sont ensuite réémises dans l'Infra-Rouge. A la tropopause (10-15km), le profil de température change et celle-ci augmente avec l'altitude tout au long de la stratosphère. Cette augmentation s'explique par une série de réactions photochimiques mettant en jeu l'ozone et l'oxygène moléculaire et connue sous le nom de cycle de Chapman. Ce cycle est responsable de la présence de fortes valeurs d'ozone dans la stratosphère formant ainsi « la couche d'ozone ». L'ozone présent en grande quantité peut absorber le rayonnement solaire et réémettre des rayonnements dans l'Infra-Rouge, causant ainsi ce réchauffement. De plus, cette augmentation de température avec l'altitude a pour conséquence un très faible mélange vertical au sein de la stratosphère, permettant la persistance d'aérosols et d'espèces gazeuses « piégés » au sein de celle-ci. Au-dessus de 50km et jusqu'à environ 85km, la température diminue à nouveau avec l'altitude en raison d'une diminution des concentrations d'O₃ avec l'altitude : il s'agit de la mésosphère. Au dessus de 85km, la température ré-augmente avec

l'altitude en raison d'une absorption plus importante des radiations solaires à de courtes longueurs d'onde ($<200\text{nm}$) par O_2 et N_2 : il s'agit de la thermosphère.

Il est important de noter que les altitudes reportées ci-dessus et correspondant à des zones de transitions entre les différentes régions de l'atmosphère ne sont pas fixes et qu'elles varient selon la latitude et la période de l'année.

1.2 La Couche Limite Atmosphérique

La couche limite atmosphérique constitue la partie la plus basse de la troposphère. Cette couche est donc directement influencée par la surface terrestre et répond donc à ses forçages (comme les transferts de chaleur, émission de polluants, évaporation...) avec un temps caractéristique court souvent inférieur à l'heure [Delmas et al., 2005]. L'épaisseur de cette couche peut varier de 100 m à 3 kilomètres en fonction des conditions (circulation de grandes échelles, ensoleillement, caractéristiques de surface...). Pour les conditions moyennes dans des régions continentales de moyennes latitudes, la couche limite occupe le premier kilomètre et contient environ 10% de la masse atmosphérique. Le reste de la troposphère est appelé troposphère libre.

Dans des conditions anticycloniques continentales, l'épaisseur de la couche limite suit un cycle diurne lié à celui de la température du sol (Figure 1.2). Ainsi, la journée se développe une couche convective mélangée surmontée par une couche nuageuse caractérisée par une inversion thermique. Cette couche d'inversion fait office de barrière dynamique et piège ainsi les polluants émis ou formés sous cette dernière. Au coucher du soleil, une couche stable se développe à partir du sol du fait du refroidissement de la surface. C'est la couche limite stable nocturne. Cette couche est non turbulente contribuant ainsi au confinement des polluants. Ces derniers peuvent toutefois continuer à réagir dès lors que leurs réactions chimiques sont indépendantes du rayonnement solaire. Cette couche gagne au fur et à mesure de la nuit sur la couche résiduelle qui contient encore l'air de la couche mélangée.

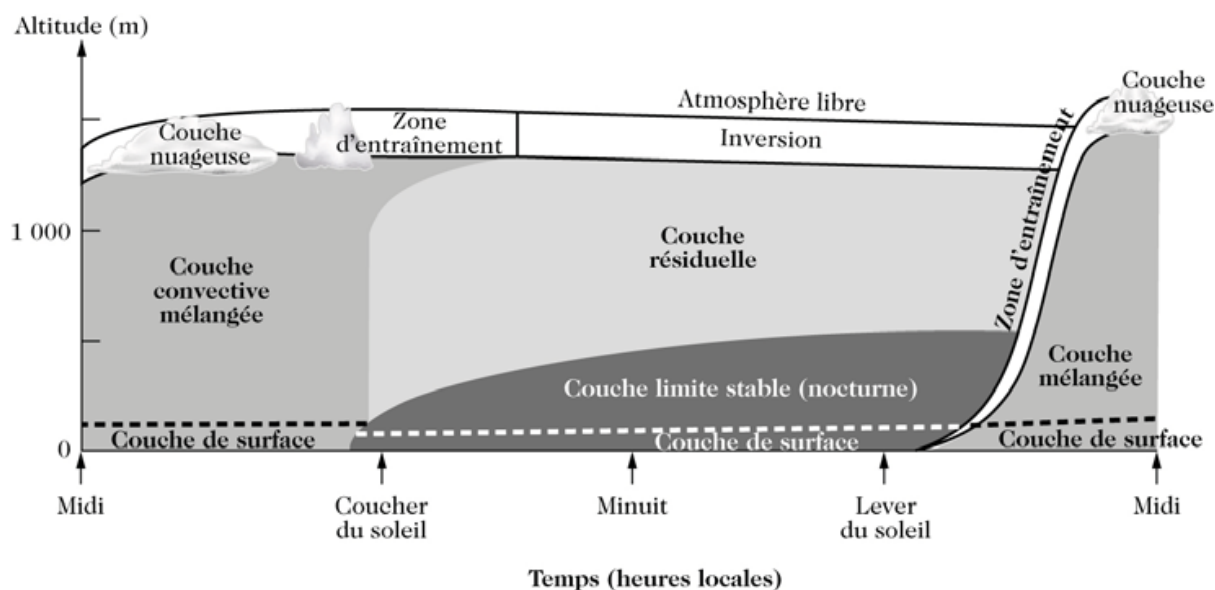


Figure 1.2 : Schéma de l'évolution temporelle de la couche limite dans les régions anticycloniques continentales. D'après Visconti, 2001.

1.3 L'atmosphère : un réacteur chimique

L'atmosphère est un milieu multiphasique où se déroulent un certain nombre de processus. Au sein de ce milieu, il existe deux grandes catégories de composés : les composés primaires et les composés secondaires. Les composés primaires sont directement émis dans l'atmosphère à la fois par des sources naturelles (type végétation, océan, sol) et par des sources anthropiques (trafic automobile, industrie, agriculture...). Par exemple, on retrouve dans cette catégorie des gaz comme le monoxyde de carbone, le monoxyde d'azote, certains composés organiques volatils (COV) (isoprène, benzène...) mais aussi des particules comme les suies, les sels marins, les poussières terrigènes ou les aérosols organiques primaires. Une fois émis dans l'atmosphère, ces composés primaires peuvent être transportés ou déposés par dépôt sec ou humide. Au cours de leur transport, ces composés peuvent aussi être transformés chimiquement et ainsi former des composés secondaires. Ces composés secondaires ne résultent que de transformations chimiques et ne sont pas émis dans l'atmosphère à la différence des composés primaires. Parmi ceux-ci, on peut par exemple citer l'ozone, les nitrates organiques, certains composés organiques volatils (souvent oxygénés) ou bien les aérosols organiques secondaires (AOS). Ces différents processus se déroulant dans l'atmosphère sont schématisés dans la Figure 1.3.

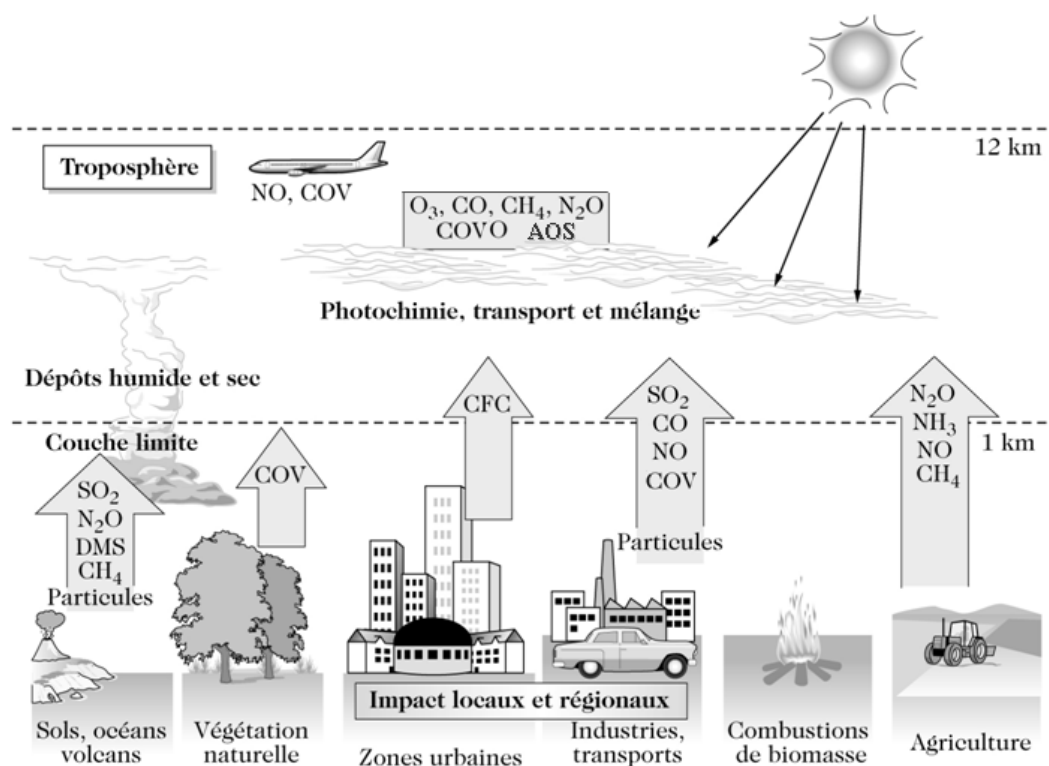


Figure 1.3 : Représentation schématique des principaux processus se déroulant dans l'atmosphère (COVO : Composés Organiques Volatils Oxygénés) [Delmas et al., 2005]

Les composés secondaires tels que l'ozone ou les aérosols organiques secondaires font l'objet d'un intérêt tout particulier du fait de leur caractère toxique et des problèmes sanitaires qu'ils engendrent, mais également pour leur impact sur le climat. Leur formation se fait par le biais de transformations chimiques qui nécessitent l'action d'oxydants.

Le principal oxydant de l'atmosphère en journée est le radical hydroxyle. L'oxydation des composés primaires en composés secondaires se fait par le biais d'un cycle radicalaire photocatalysé par l'interconversion des NO_x et mettant en jeu plusieurs espèces radicalaires : le radical hydroxyle (OH), les radicaux peroxy (RO_2), les radicaux alcoxy (RO) et le radical hydroperoxy (HO_2) qui s'inter-convertisse au cours de cette oxydation. Ce cycle radicalaire responsable des transformations chimiques dans l'atmosphère est schématisé de manière simplifiée dans la Figure 1.4.

Au cours de l'oxydation des composés organiques dans l'atmosphère tel que présentée dans la Figure 1.4, le radical OH est reformé et peut ainsi oxyder de nouveaux composés organiques incluant ceux formés au cours de cette suite de réactions. On remarque donc que le cycle radicalaire, représenté au centre de la Figure 1.4, agit comme le moteur de la transformation des composés organiques dans l'atmosphère. Cette capacité des radicaux à consommer la

matière organique présente dans l'atmosphère est appelée capacité oxydante de l'atmosphère. Cette dernière est donc fonction des niveaux de radicaux, notamment du radical OH, mais aussi du niveau de composés organiques présents dans l'atmosphère. En réalité, cette capacité oxydante peut être considérée comme le taux de perte des COV et de CO résultant de leurs réactions avec le radical OH [Elshorbany et al., 2009]. Cette oxydation multi-étapes des composés organiques est également à l'origine de la formation de composés secondaires d'intérêt, comme l'ozone ou les aérosols organiques secondaires.

Cette thèse portera sur l'étude des déterminants de cette chimie radicalaire qui est essentielle à la compréhension des mécanismes chimiques d'oxydation sévissant dans l'atmosphère et conduisant à la formation des polluants secondaires.

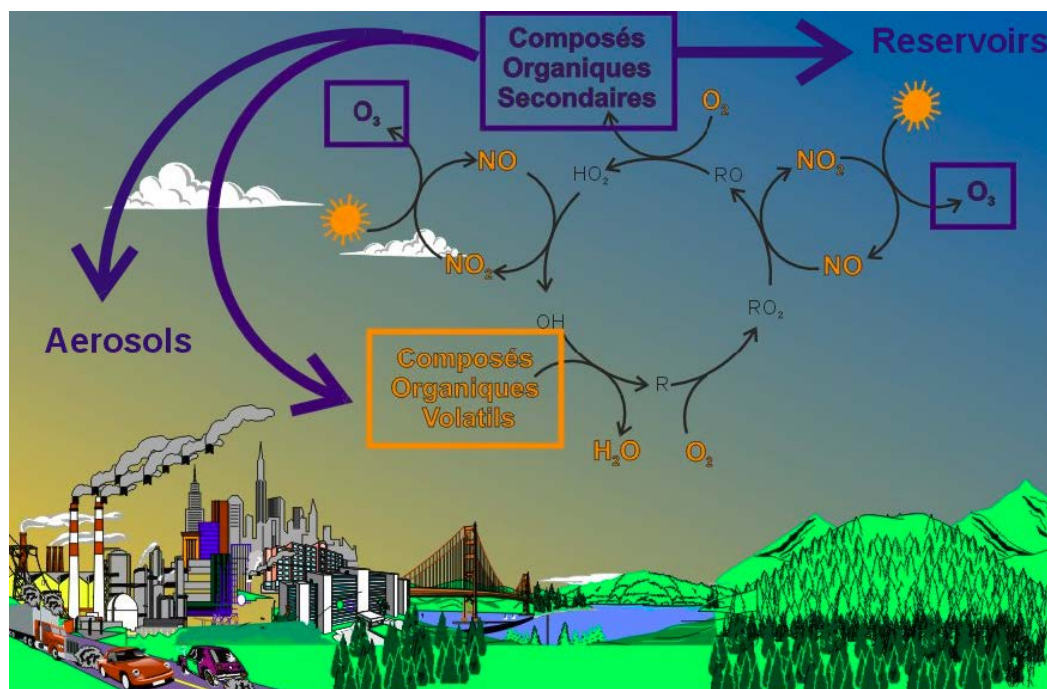


Figure 1.4 : Schéma simplifié du réacteur chimique atmosphérique.

1.4 Principaux mécanismes réactionnels atmosphériques

1.4.1 Fréquences de photolyse

Dans l'atmosphère, les réactions entre deux espèces stables sont rares du fait d'une trop grande énergie d'activation. La quasi-totalité des réactions se produisant dans l'atmosphère, en phase gazeuse, mettent donc en jeu des radicaux. Les principales sources de ces derniers

étant des réactions photochimiques, celles-ci jouent donc un rôle primordial en chimie de l'atmosphère, puisqu'elles permettent d'initier les réactions chimiques en phase gazeuse. Ces réactions photochimiques sont des réactions induites par la lumière et nécessite donc l'absorption d'un photon par une molécule. L'absorption de ce photon amène la molécule à un état excité. Cette dernière soit réémet un photon pour retourner à un état fondamental (luminescence), soit se désexcite par collision avec les molécules environnantes (quenching), soit expulse un électron (ionisation), soit réagit avec une autre molécule, ou soit enfin se photodissocie et ainsi entraîne la formation de deux radicaux, on parle alors de photolyse. Pour que la photolyse soit possible, il faut néanmoins que l'énergie du photon ($h\nu$) soit suffisamment grande pour rompre une liaison, c'est-à-dire qu'elle soit au moins égale ou supérieure à l'énergie de la liaison à rompre.

Les réactions de photolyse peuvent être considérées comme des réactions unimoléculaires d'ordre 1 cinétiquement. Cela signifie, que la vitesse de ces réactions est directement proportionnelle à la concentration du réactif. Par exemple, pour la réaction suivante :



L'expression de la vitesse de réaction sera :

$$v = -\frac{d[AB]}{dt} = J[AB] \quad (1. 1)$$

Où v est la vitesse de cette réaction de photolyse, et J le paramètre cinétique appelée fréquence de photolyse et qui s'exprime en s^{-1} . Cette fréquence de photolyse dépend de trois paramètres qui sont l'intensité du rayonnement, la capacité d'absorption du rayonnement de la molécule concernée et la probabilité que la molécule concernée se photodissocie après absorption du rayonnement. Il faut également noter que ces grandeurs sont dépendantes de la longueur d'onde. On obtient ainsi l'équation suivante :

$$J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) \cdot \phi(\lambda) \cdot d\lambda \quad (1. 2)$$

Où : - $F(\lambda)$ est le flux actinique qui représente le rayonnement total reçu, provenant de toutes les directions, par unité de surface et s'exprime en $\text{photon} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}$.

- $\sigma(\lambda)$ est la section efficace de la molécule qui représente la capacité de celle-ci à absorber le rayonnement à une longueur d'onde donnée et s'exprime en cm^2 .
- $\Phi(\lambda)$ est le rendement quantique de photodissociation qui représente la probabilité que la molécule excitée après absorption du rayonnement, se photolyse, plutôt qu'elle ne se désexcite par un autre processus (quenching, luminescence, ionisation...).

$\sigma(\lambda)$ et $\Phi(\lambda)$ sont des propriétés intrinsèques de la molécule et sont mesurées en laboratoire. La Figure 1.5 présente les coefficients d'absorption ($\sigma(\lambda)$) pour les principaux photo-oxydants de la troposphère, i.e. O_3 , NO_2 , HCHO et HONO , ainsi que le spectre solaire atteignant la surface terrestre. Les domaines spectraux de réactions de photolyses majeures (photolyses de l' O_3 conduisant à la formation d' O^1D et d' O^3P et photolyse de NO_2 conduisant à la formation d' O^3P) sont également illustrés dans cette figure par des hachures. On remarque donc que la plupart des réactions de photolyses ont lieu pour des rayonnements dans l'UV proche ou lointain.

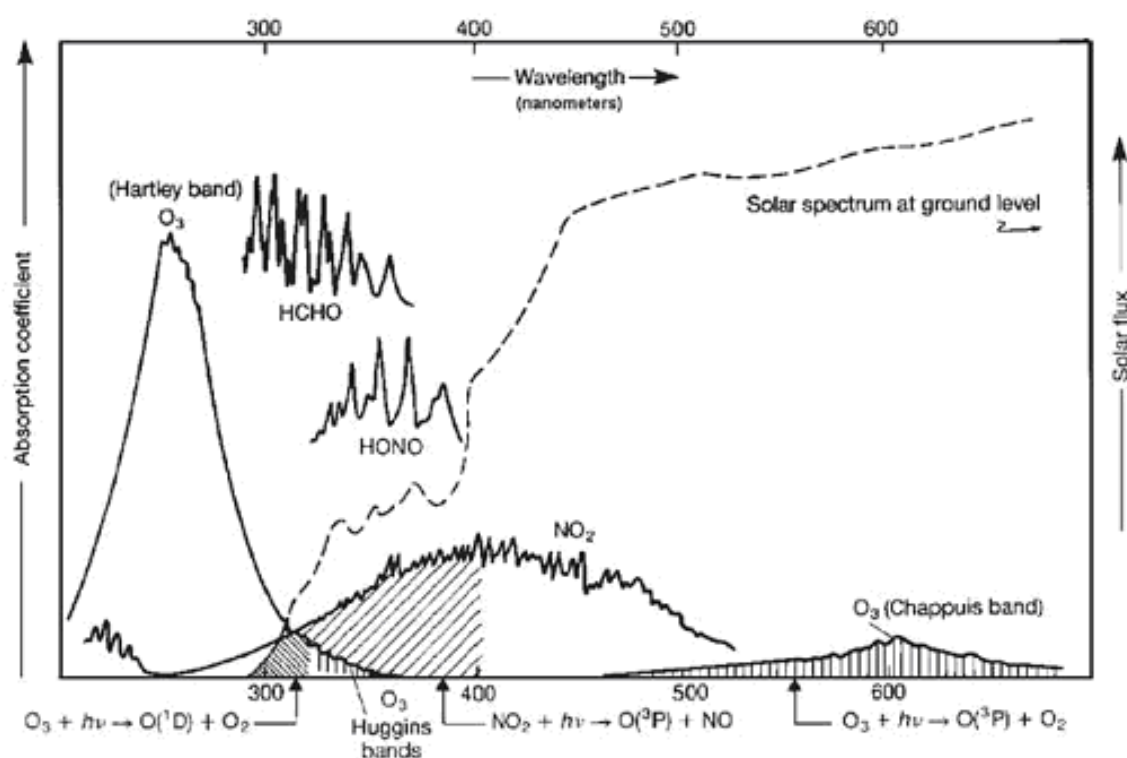


Figure 1.5 : Domaine spectral d'absorption des principaux photo-oxydants troposphériques (O_3 , NO_2 , HONO , HCHO). Les zones hachurées représentent les longueurs d'ondes où les rendements quantiques sont non-nuls (Calvert, 1993)

1.4.2 Les oxydes d'azotes

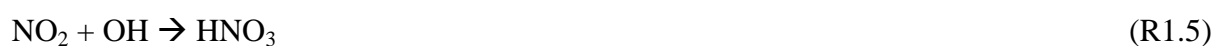
Les oxydes d'azotes réactifs sont émis ou formés dans la troposphère et sont appelés NO_x (NO + NO₂). Ces derniers sont principalement émis sous la forme de monoxyde d'azote (NO). NO est émis de manière naturelle par les sols et les feux d'origines naturels ainsi que localement par les éclairs. Le monoxyde d'azote est également émis par des sources anthropiques lors de processus de combustion comme pour les émissions de véhicules et de centrales électriques qui utilisent des combustibles fossiles [Atkinson et al., 2000 ; Guenther et al., 2000]. Les émissions anthropiques estimées de NO_x au niveau global et en Europe de l'Ouest sont comprises entre 55 et 70 Tg.an⁻¹ et 4,5 et 6 Tg.an⁻¹ (équivalent NO) respectivement [Granier et al., 2011] selon différents inventaires d'émissions pour l'année 2010. Alors que ces chiffres sont en nette diminution depuis une vingtaine d'années en Europe et depuis une dizaine d'années aux Etats-Unis, les émissions d'oxydes d'azote sont en légère augmentation au niveau global depuis une vingtaine d'années, en grande partie à cause de la forte augmentation des émissions de pays émergents tels que la Chine ou l'Inde [Granier et al., 2011].

Le monoxyde d'azote une fois émis dans l'atmosphère est rapidement oxydé en dioxyde d'azote (NO₂), ce qui fait de ce dernier un polluant majoritairement secondaire bien qu'il soit émis en petite proportion lors de processus de combustion (0.2% [Kurtenbach et al., 2001]). Cette oxydation se fait par deux voies : i) la réaction de NO avec O₃ et ii) la réaction de NO avec les radicaux peroxy (RO₂) et hydroperoxy (HO₂) :



Ces deux dernières réactions constituent des puits de NO sans consommation d'O₃ ce qui en fait des réactions clés dans la production nette d'ozone dans la troposphère. De plus, elles constituent des réactions de propagation du cycle radicalaire (voir Figure 1.4).

Les oxydes d'azotes peuvent également être oxydés en polluants secondaires tels que l'acide nitrique (HNO₃), les nitrates de peroxyacyles (PANs : RC(O)OONO₂), l'acide nitreux (HONO) ou les nitrates organiques (RONO₂) :





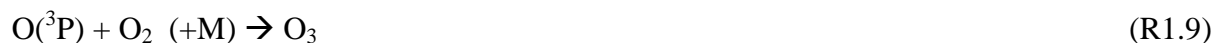
Ces réactions agissent à la fois comme puits de NO_x mais également comme réactions de terminaison pour les radicaux. Ceci souligne l'importance des oxydes d'azotes dans le cycle de la chimie radicalaire puisque ceux-ci participent à la fois à la propagation de ce cycle (d'après les réactions : (R1.3) et (R1.4)) et à sa terminaison (d'après les réactions : (R1.5), (R1.6), (R1.7) et (R1.8)).

La formation des PANs et des nitrates organiques est également d'une grande importance pour la chimie atmosphérique. En effet, certaines de ces espèces peuvent être relativement stables chimiquement. En revanche, leurs puits principaux se font par thermolyse ou par photolyse pour certains nitrates organiques. Cette thermolyse est, de fait, très dépendante de la température. En effet, à 10°C par exemple, le temps de vie du PAN par thermolyse est supérieur à 13h alors qu'à 25°C il est d'environ 1h [Roberts et Bertman, 1992].

Ainsi, une fois transportées dans la troposphère libre (où règnent des températures plus faibles qu'en surface, cf. Figure 1.1), ces espèces peuvent être transportées sur de longues distances jusqu'à des zones rurales ou éloignées des zones émettrices d'oxydes d'azote. Une fois redescendues dans les basses couches de la troposphère, ces espèces sont thermolysées et ainsi libèrent des oxydes d'azotes dans des zones limitées en NO_x conduisant à une augmentation de la production d'ozone dans ces zones.

1.4.3 L'ozone

L'ozone est un composé très réactif et un oxydant puissant. C'est également une molécule cible en matière de pollution atmosphérique de par sa nocivité pour la santé humaine (irritation des voies respiratoires) et son caractère phyto-toxique. Il n'est pas émis dans l'atmosphère et est donc uniquement formé par la réaction de l'atome d'oxygène $\text{O}(^3\text{P})$ et d'une molécule de dioxygène faisant intervenir un tiers corps (M) (selon : (R1.9)), ce qui en fait donc un polluant secondaire.



Dans la stratosphère, les atomes $O(^3P)$ sont disponibles grâce à leur formation via la photolyse du dioxygène. Cependant, dans la troposphère, les rayonnements ne sont pas assez énergétiques pour photolyser le dioxygène, et cet atome est formé par la photolyse de NO_2 :



L'ozone réagit rapidement avec NO pour former NO_2 selon la réaction (R1.2). L'ozone et les NO_x se retrouvent donc à l'équilibre selon le cycle de Leighton [Leighton, 1961] schématisé dans la Figure 1.6 :

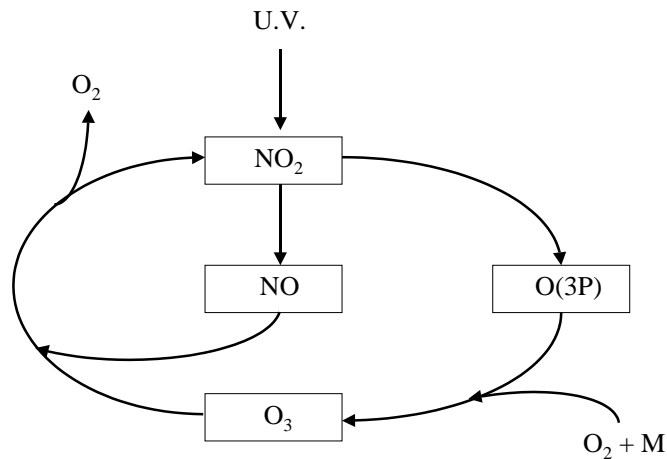


Figure 1.6 : Schéma du cycle de Leighton

D'après ce cycle, il est alors possible de calculer un rapport de Leighton (Φ).

$$\phi = \frac{J(NO_2) \cdot [NO_2]}{k_{O_3+NO} \cdot [O_3] \cdot [NO]} \quad (1.3)$$

Où : - $J(NO_2)$ représente la fréquence de photolyse de NO_2 qui conduit à la formation de NO et de $O(^3P)$.
 - et k_{O_3+NO} représente la vitesse de réaction, dépendante en température, entre O_3 et NO qui conduit à la formation de NO_2 .

Si le cycle présenté en Figure 1.6 est bien à l'équilibre photostationnaire, le rapport de Leighton est sensé être égale à 1. En revanche, si une chimie secondaire perturbe ce cycle ou bien si il y a un changement brusque des conditions, par exemple des émissions locales de NO

ou une variation brutale du flux actinique, l'équilibre photo-stationnaire entre ces espèces (NO_x et O_3) ne sera pas atteint et le rapport de Leighton s'éloignera de l'unité.

Plusieurs études ont été réalisées sur l'étude de ce rapport de Leighton, montrant que dans des zones où les valeurs de NO_x étaient élevées, l'état photostationnaire entre O_3 et NO_x était vérifié et Φ était proche de l'unité [Parrish et al., 1986 ; Thornton et al., 2002 ; Yang et al., 2004]. En revanche, des valeurs de Φ supérieures à l'unité sont observées lorsque les niveaux d'oxydes d'azote diminuent en s'éloignant des zones sources, en milieu rural ou isolé [Rohrer et al., 1998 ; Mannschreck et al., 2004 ; Matsumoto et al., 2006 ; Griffin et al., 2007] (cf. Figure 1.7).

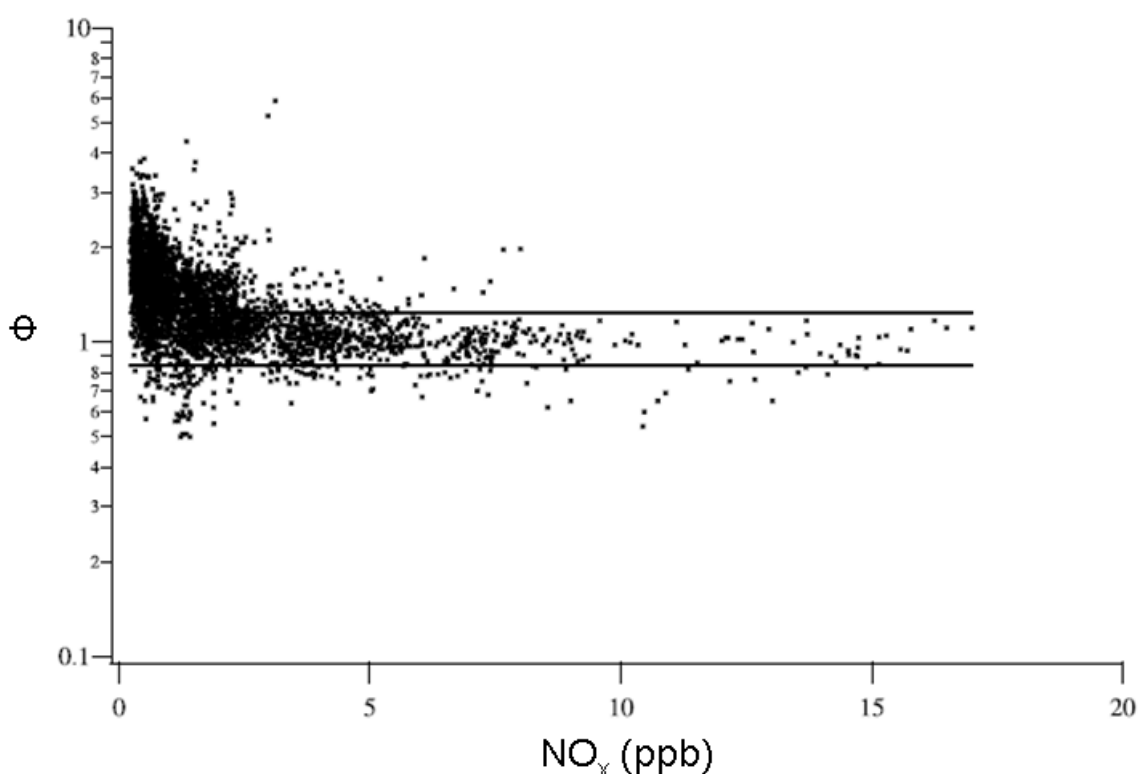


Figure 1.7 : Evolution du rapport de Leighton (Φ) en fonction des NO_x durant la campagne ICARTT qui s'est déroulée sur un site rural dans le New Hampshire (USA) [Griffin et al., 2007]

Cette déviation de l'unité pour Φ intervient lorsque des processus chimiques entraînent la conversion de NO en NO_2 sans qu'il y ait consommation d' O_3 , comme c'est le cas pour les réactions (R1.3) et (R1.4) faisant intervenir des radicaux peroxydes et hydroperoxydes. En milieux influencés par des masses d'air marines, d'autres réactions impliquant des monoxydes d'halogène (XO , X représentant un atome d'halogène (ex : I , Cl ou Br)) peuvent entraîner

cette déviation [Matsumoto et al., 2006 ; Griffin et al., 2007]. Ces réactions entraînent donc une production nette d’ozone [Seinfeld and Pandis, 1998]. Le cycle de Leighton ne suffit donc pas à décrire l’ensemble des phénomènes régissant la production de l’ozone. Un schéma plus complet de la chimie radicalaire qui s’opère dans la troposphère est présenté dans la Figure 1.8.

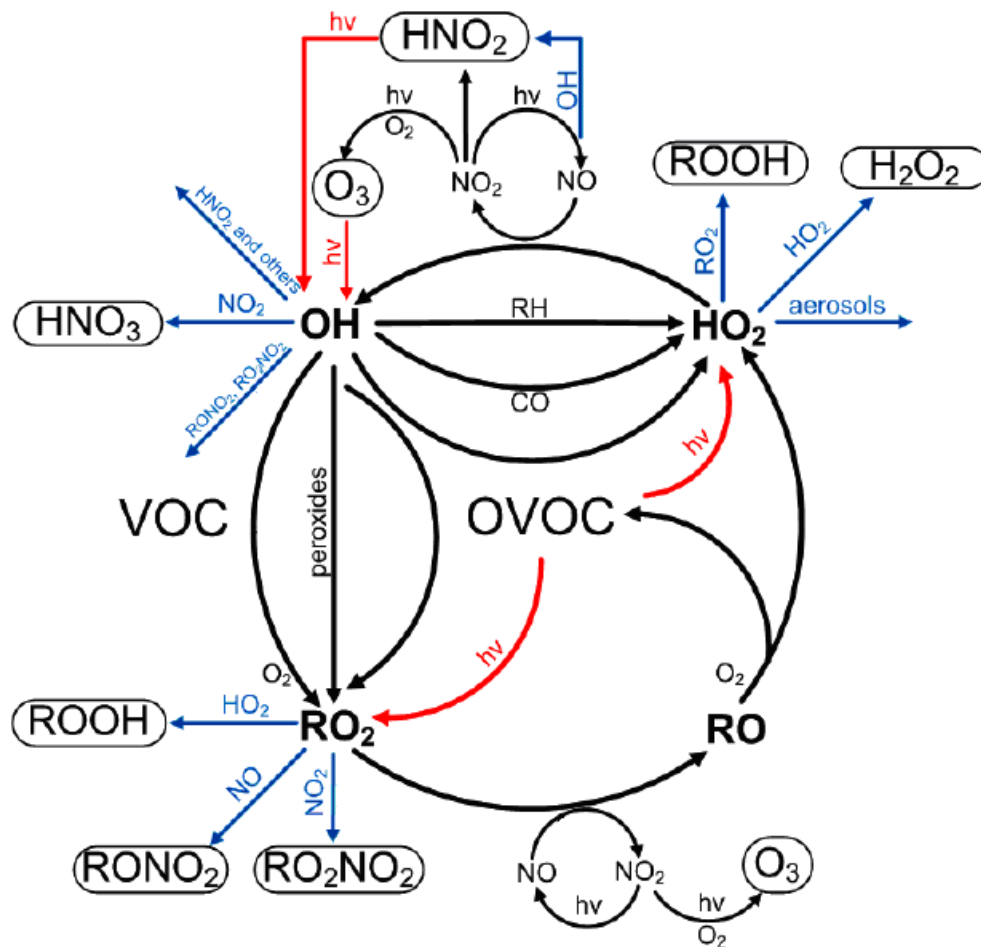


Figure 1.8 : Schéma de la chimie radicalaire, illustrant les principales voies chimiques établies de la troposphère [Liu et al., 2012]

Ce cycle met en évidence l’importance de la charge en oxydes d’azote pour la production d’ozone. Il est ainsi possible de distinguer deux régimes distincts de production d’ozone en fonction de la charge en oxydes d’azote : un régime riche en NO_x et un régime pauvre en NO_x . Dans le premier cas, la production d’ozone diminue lorsque les concentrations d’oxydes d’azote augmentent, alors que dans le régime pauvre en NO_x , la production d’ozone augmente en même temps que les concentrations d’oxydes d’azote comme présenté dans la Figure 1.9.

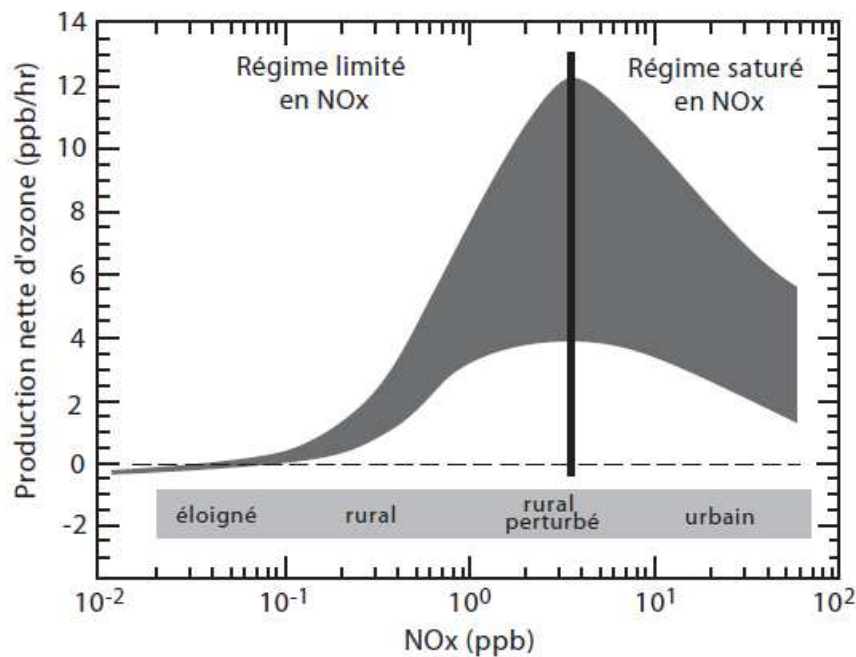


Figure 1.9 : Profil type de la vitesse de production d'ozone en fonction de la quantité de d'oxydes d'azote [Mc Keen et al., 1991 ; Liu et al., 1992]

1.4.3.1 Régime riche en oxydes d'azote

Lorsque les concentrations en oxydes d'azote sont importantes (supérieures à quelques ppb), les réactions de RO_2 et HO_2 avec NO sont très rapides et le recyclage de OH après réaction avec les Composés Organiques Volatils (COV) est quasiment total (cf. Figure 1.8). Dans ces conditions, il y a compétition entre les réactions (R1.11) et (R1.5) pour l'entretien ou la terminaison du cycle.



Seule la réaction (R1.11) conduit à la production d'ozone par le biais d'une suite de réactions (cf. Figure 1.8). Cette production est donc défavorisée lorsque les concentrations de NO_x augmentent. Au contraire, la production d'ozone sera d'autant plus grande que le rapport COV/NO_x sera grand, mais sera également très sensible à la spéciation de ces COV notamment au travers de la différence des constantes cinétiques de réaction avec OH . Ce régime correspond à des environnements urbains et périurbains où d'importantes sources anthropiques d'oxydes d'azote sont présentes.

1.4.3.2 Régime pauvre en oxydes d'azote

Lorsque la charge en oxydes d'azote devient faible (inférieure à quelques ppb), la réaction (R1.5) devient négligeable devant la réaction (R1.11). Ainsi, le radical OH évolue majoritairement vers la formation de radicaux peroxy (RO_2) via ses réactions avec les COV. Dans ces conditions, les réactions entre radicaux peroxy (R1.12) et (R1.13) deviennent suffisamment rapides pour concurrencer les réactions de propagation (R1.3) et (R1.4).



Contrairement aux réactions (R1.12) et (R1.13), les réactions (R1.3) et (R1.4) conduisent à la formation d'ozone à travers une série de réactions (cf. Figure 1.8) expliquant ainsi que la production d'ozone augmente avec les concentrations de NO_x dans ces conditions. Ce type de régime est observé en milieu rural ou éloigné dans la basse troposphère continentale.

Il est donc évident au vu de la chimie présentée dans cette partie que la production d'ozone dans la troposphère est le fruit d'une chimie complexe mettant en jeu des espèces radicalaires dont font partie les radicaux hydroxyles (OH), peroxy (RO_2) et hydroperoxy (HO_2). Il est donc important d'étudier plus particulièrement la chimie de ces radicaux responsables de la formation de polluants secondaires, tels que l' O_3 et les AOS faisant l'objet d'un grand intérêt pour leurs impacts sur la qualité de l'air et le climat.

1.5 Les radicaux OH, HO_2 et RO_2 dans la troposphère

Le radical hydroxyle (OH) est le principal oxydant de la troposphère au cours de la journée [Levy, 1972]. Il joue un rôle majeur dans l'oxydation de nombreuses espèces atmosphériques, et conduit à la formation de polluants secondaires tels que l'ozone (O_3) ou les Aérosols Organiques Secondaires (SOA) à travers un cycle radicalaire où OH est régénéré (cf. Figure 1.8). En effet, les réactions d'OH avec les COV entraînent la formation de radicaux peroxy (RO_2) qui réagissent avec NO pour former NO_2 et des radicaux alkoxy (RO). Les RO évoluent ensuite vers la formation de radicaux hydroperoxy (HO_2) et de composés organiques secondaires oxygénés (COVO). Enfin, les radicaux HO_2 réagissent avec NO pour

former OH et NO₂. Au cours de ce cycle, l’ozone est formé par la conversion de NO en NO₂ suivie par la photolyse de NO₂ [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000] (voir section 1.3.3). D’autres composés secondaires sont aussi formés au cours de ce cycle, comme les nitrates organiques ou les composés organiques volatils oxygénés (cf. Figure 1.8). Ces composés peuvent à leur tour être oxydés par le radical OH et donc alimenter le cycle radicalaire conduisant ainsi à la formation de composés secondaires de plus en plus fonctionnalisés et donc avec des pressions de vapeurs saturantes de plus en plus faible jusqu’à aboutir à la formation d’aérosols organiques secondaires [Kanakidou et al., 2005]. Cette formation se fait par partitionnement de ces composés à faible pression de vapeur saturante, aussi appelés composés organiques semi- ou non-volatils, entre la phase aérosol et la phase gazeuse [Kanakidou et al., 2005]. Les radicaux (OH, HO₂ et RO₂) ont donc un rôle central dans la chimie troposphérique en jouant le rôle de moteur de l’oxydation troposphérique en phase gazeuse. A ce titre, leur étude ainsi que celle de leur chimie et de leur bilan se révèle primordiale pour la compréhension de l’ensemble des processus de la chimie troposphérique.

1.5.1 Sources de radicaux dans la troposphère

1.5.1.1 Source du radical OH

La source majoritaire du radical OH dans la troposphère, à la fois en milieu pollué et propre est la photolyse de l’ozone dans l’ultraviolet, suivie par la réaction rapide entre l’atome d’oxygène O(¹D) avec la vapeur d’eau [Monks, 2005] :



La plupart des atomes O(¹D) formés par la photolyse de l’ozone sont désexcités par collision avec les molécules présentes dans l’atmosphère (majoritairement N₂ et O₂).



La production d'OH via ces processus nécessitant des radiations à courtes longueurs d'ondes ($\lambda < 320\text{nm}$) déjà fortement absorbées par les couches supérieures de l'atmosphère, sa vitesse sera fortement dépendante de l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée et de la quantité de composés susceptibles d'absorber ces rayonnements (i.e. l'angle zénithal solaire et la colonne d'ozone [Ruggaber et al., 1994]). Cette source présente une contribution à la production totale de radicaux qui peut fortement varier en fonction de l'environnement et de la saison. En effet, elle est quasi nulle en hiver, du fait des faibles concentrations d'ozone et du faible ensoleillement [Emmerson et al., 2005b], alors que sa contribution peut être très importante en été en milieu rural [Platt et al., 2002 ; Ren et al., 2006a]. En revanche, même l'été en milieu urbain ou périurbain, l'intensité de cette source est faible, généralement inférieure à 20% de la production totale de radicaux, en raison des faibles niveaux d'O₃ dans des milieux riches en NO_x [Ren et al., 2003a ; Emmerson et al., 2005b ; Emmerson et al., 2007 ; Dusanter et al., 2009b ; Liu et al., 2012].

En zone polluée, d'autres sources photolytiques d'OH peuvent être importantes comme la photolyse de HONO [Aumont et al., 2003; Acker et al., 2006; Kleffman, 2007].



Cette réaction a longtemps été considérée être une source majeure d'OH uniquement juste après le lever du soleil [Lammel and Cape, 1996 ; Alicke et al., 2003] quand d'autres sources de radicaux, comme la photolyse de l'ozone, sont encore faibles. Ceci est dû à l'accumulation d'HONO durant la nuit, lorsque son principal puits par la réaction de photolyse (R1.18) est nul. Or, de récentes campagnes de terrains ont mis en évidence des niveaux d'HONO élevés inattendus durant la journée, à la fois en milieu rural [Zhou et al., 2002 ; Acker et al., 2006 ; Su et al., 2008 ; Li et al., 2012] ou urbain [Ren et al., 2003a ; Kleffmann et al., 2006 ; Elshorbany et al., 2009], montrant que la photolyse d'HONO peut être une source importante d'OH durant l'ensemble de la journée dans divers milieux et non pas uniquement le matin en milieu urbain.

D'autres sources non photolytiques d'OH peuvent être importantes, comme l'ozonolyse des alcènes particulièrement au cours de la nuit en été ou tout au long de la journée en hiver [Donahue et al., 1998 ; Bey et al., 2001 ; Kanaya et al., 2007]. La réaction d'ozonolyse des alcènes se fait par addition de l'ozone sur la double liaison de l'alcène pour former un ozonide

primaire, qui se décompose rapidement en oxyde de carbonyle excité (appelé intermédiaire de Criegee) [Criegee, 1975 ; Monks, 2005]. Cet intermédiaire est ensuite soit stabilisé par collision avec un tiers corps (M), soit se décompose conduisant à la formation d'OH et d'un radical peroxy (RO₂) [Calvert et al., 2000] selon la Figure 1.10.

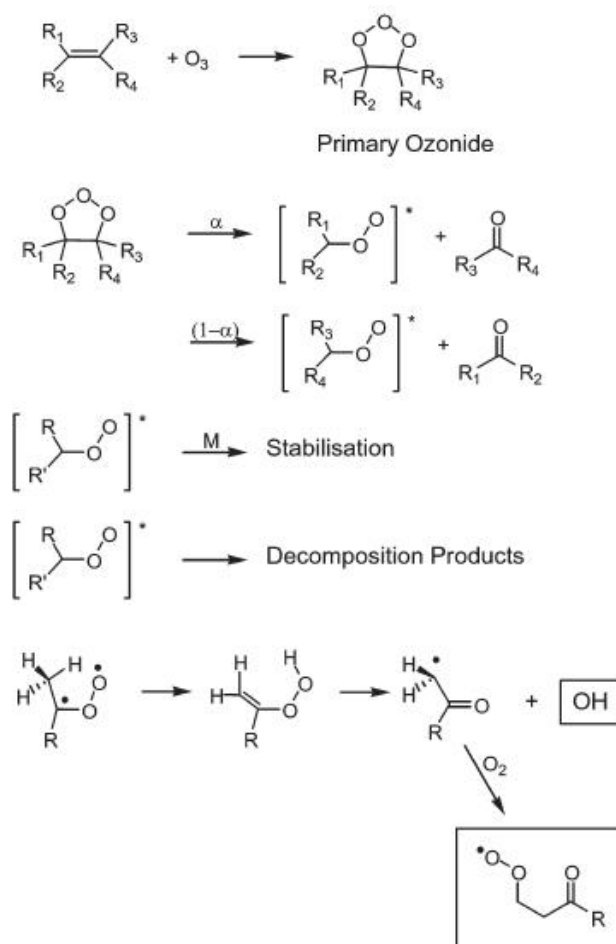


Figure 1.10 : Schéma de la réaction d'ozonolyse d'un alcène [Salisbury et al., 2001]

Une étude récente de Li et al. (2008) a suggéré que la réaction de la molécule excitée de NO₂ avec la vapeur d'eau (R1.19) pouvait être une source importante d'OH. Les molécules excitées de NO₂ étant obtenues par l'absorption d'un photon par la molécule de NO₂. Cette source n'est pas prise en compte dans les modèles de chimie atmosphérique courant. Pourtant, dans des conditions où l'angle zénithal est élevé, l'importance de cette source est non négligeable. En effet, cette source pourrait être équivalente à 50% de la photolyse de l'ozone en terme de production d'OH [Li et al., 2008].



Cette réaction est néanmoins en compétition avec les réactions de désexcitation par collision de la molécule excitée de NO₂ (réactions avec N₂, O₂ ou H₂O). L'importance de cette source fait toutefois débat, puisque des études plus récentes ont démontré un faible impact de cette source sur le bilan d'OH, même pour des environnements avec des niveaux de NO_x élevés [Dusanter et al., 2009b ; Volkamer et al., 2010].

1.5.1.2 Source des radicaux hydroperoxydes (HO₂) et peroxydes (RO₂)

Comme présenté précédemment, les radicaux OH, HO₂ et RO₂ sont impliqués dans un même cycle (cf. Figure 1.8), où ces trois espèces sont tour à tour converties l'une en l'autre via des réactions de propagation. Une source d'un de ces radicaux, représentent donc une source pour l'ensemble des radicaux. En plus des sources du radical OH, il est donc important de traiter des sources des radicaux HO₂ et RO₂.

Il existe ainsi d'autres sources photolytiques de radicaux que celles citées dans la section précédente. La photolyse des composés carbonylés, produits à partir de l'oxydation d'hydrocarbures, peut ainsi représenter une source importante de radicaux. Le composé carbonylé le plus simple et le plus abondant dans l'atmosphère est le formaldéhyde (HCHO) qui peut être à la fois émis par le trafic automobile et des rejets industriels et formé par oxydation de COV primaires dans l'atmosphère [Friedfeld et al., 2002 ; Parrish et al., 2012]. La photolyse de ce dernier peut produire jusqu'à deux molécules de HO₂ par molécule de HCHO via le mécanisme suivant :



Les photolyses d'autres carbonylés (aldéhydes et cétones) peuvent aussi représenter une source importante de radicaux en milieu urbain [Emmerson et al., 2005b ; Volkamer et al., 2010 ; Liu et al., 2012], notamment via la production de radicaux peroxydes et hydroperoxydes. Par exemple, Volkamer et al. (2010) observent qu'environ 33% de la production totale de radicaux RO_x (OH + HO₂ + RO₂) au sein de la zone métropolitaine de Mexico city est due à la

photolyse des COV oxygénés autres que le formaldéhyde, ce qui en fait la source majoritaire de radicaux au cours de cette étude.

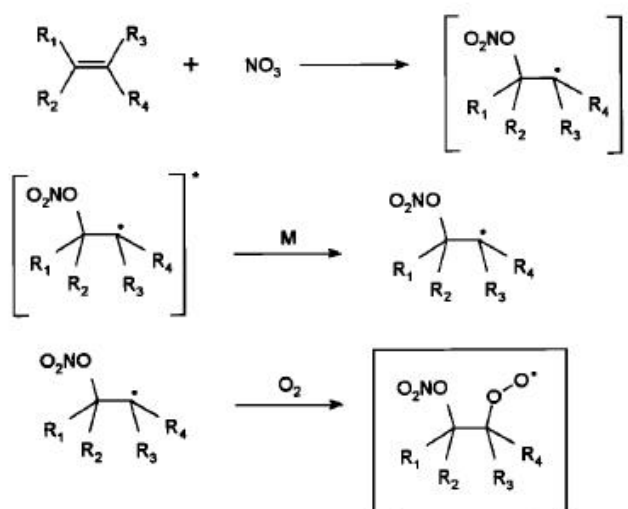


Figure 1.11 : Schéma représentant le mécanisme d'oxydation des alcènes par le radical NO₃
[Salisbury et al., 2001]

Au cours de la nuit, une autre voie de formation des radicaux peroxytes peut exister : la réaction du radical nitrate (NO₃) avec des COV insaturés. En effet, ce radical est rapidement photolysé ou réagit rapidement avec NO pendant la journée présentant ainsi un temps de vie très court de l'ordre de quelques secondes le jour [Monks, 2005]. En revanche, la nuit, le radical NO₃ peut s'accumuler et atteindre des niveaux significatifs via sa formation par la réaction entre NO₂ et O₃. NO₃ ainsi formé réagit rapidement avec les COV comportant une double liaison, tels que les alcènes, pour former des radicaux peroxytes et hydroperoxytes selon le mécanisme présenté en Figure 1.11.

Ces réactions entre NO₃ et les COV peuvent représenter la source majoritaire de radicaux au cours de la nuit, devant l'ozonolyse des alcènes [Geyer et al., 2003].

1.5.2 Réactions de propagation du cycle radicalaire

Comme il a été expliqué précédemment, le radical OH ne peut pas être traité de manière isolée puisqu'il est en étroite relation avec les radicaux HO₂ et RO₂ au sein d'un cycle impliquant les NO_x, les COV et l'ozone. Ceci implique donc l'existence de réactions de propagation qui permettent le recyclage des radicaux, et plus particulièrement du radical OH, au sein de ce cycle. Un exemple caractéristique de ces réactions de propagation conduisant au

recyclage du radical OH, par une suite de réaction, est l'oxydation par OH du monoxyde de carbone (CO). Ce dernier est émis par des processus de combustion incomplète.



Ainsi, l'oxydation du CO par OH conduit à la formation du radical HO₂ par l'intermédiaire des réactions (R1.23) et (R1.24). Le recyclage de HO₂ en OH s'effectue ensuite par les réactions (R1.3) ou (R1.25) selon les concentrations en oxydes d'azote présents dans l'atmosphère. Enfin, dans des conditions faibles en NO_x, la réaction (R1.26) peut également entraîner la formation de HO₂ à partir d'OH.

Le radical OH étant le principal oxydant diurne de la troposphère, il est à la base de l'oxydation de la majorité des composés gazeux de l'atmosphère. Parmi ces composés gazeux qui sont oxydés par le radical OH, on retrouve les COV. Le recyclage du radical OH via les réactions avec les COV peut se décomposer en cinq étapes successives.

La première étape consiste en la formation d'un radical alkyle (R) par arrachement d'un hydrogène ou par addition du radical OH sur une double liaison selon la nature du COV oxydé. Le radical alkyle ainsi formé réagit rapidement avec le dioxygène, en présence d'un tiers corps, pour former un radical peroxy (RO₂), ce qui constitue la deuxième étape. Cet enchaînement de réactions se matérialise par la réaction (R1.11). L'exemple le plus simple pour illustrer ces deux étapes est l'oxydation du méthane, comme présenté par les réactions (R1.27) et (R1.28).



La troisième étape consiste en la réduction des radicaux peroxy en radicaux alcoxy, en général par NO, selon la réaction (R1.4). Cette réaction est l'étape clé dans la production de l'ozone en régime riche en NO_x, puisqu'elle permet la production de NO₂ sans consommation d'O₃. Celle-ci marque d'une certaine façon la limite entre les deux régimes présentés précédemment (e.g. régime riche en NO_x et régime pauvre en NO_x).

Cette étape est suivie par la formation du radical hydroperoxy (HO₂) et d'un composé carbonylé par réaction d'un radical alcoxy avec O₂, selon la réaction (R1.29).



Lors de cette étape, le radical RO peut également s'isomériser ou se décomposer conduisant dans les deux cas à la formation d'un radical alkyle qui suivra à nouveau les différentes étapes décrites ci-dessus. Cette étape est l'étape clé pour la spéciation des COV secondaires, puisque de la voie d'évolution empruntée par le radical alcoxyle (réaction avec O₂, isomérisation ou décomposition) dépendra la nature de l'espèce secondaire formée.

Enfin, le radical hydroperoxyyle est recyclé en OH via les réactions (R1.3) ou (R1.25) comme vu précédemment. Ces différentes étapes sont illustrées dans la Figure 1.12 qui représente un schéma simplifié de l'oxydation du méthane par le radical OH.

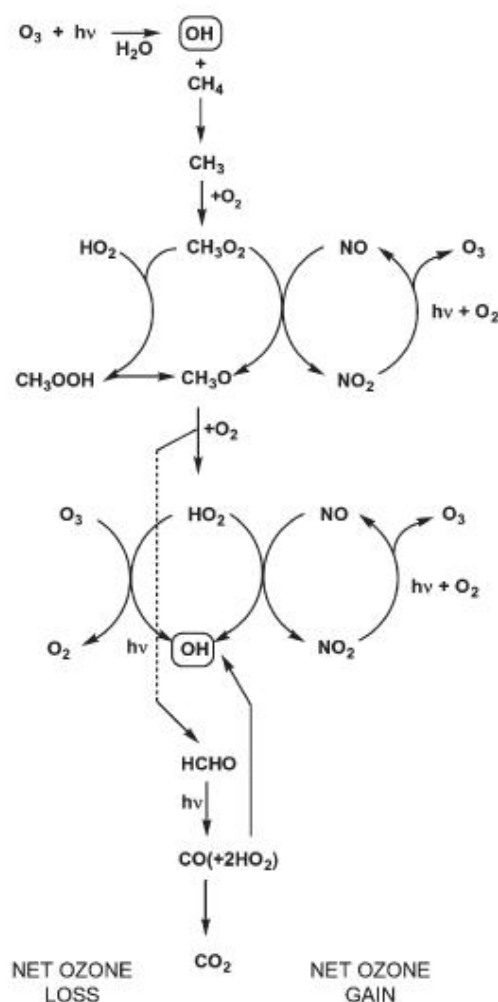


Figure 1.12 : Schéma simplifié de l'oxydation du méthane dans la troposphère
[Lighfoot et al., 1992 ; Monks, 2005]

1.5.3 Puits de radicaux dans la troposphère

Il a été démontré dans la section précédente que l'oxydation des composés organiques dans la troposphère se faisait via un cycle radicalaire où les différents radicaux acteurs de ce cycle étaient tour à tour consommés et régénérés. Ce cycle n'est cependant pas sans fin et des réactions de terminaisons freinent ainsi sa propagation.

Le principal puits de radicaux en milieu riche en NO_x est la réaction d'OH avec NO_2 conduisant à la formation de l'acide nitrique (HNO_3), selon la réaction (R1.5). La réaction de photolyse de HNO_3 pouvant produire des OH étant très lente, le principal puits de l'acide nitrique se fait par dépôt humide. La réaction (R1.5) représente donc une perte nette à la fois pour les radicaux et pour les oxydes d'azote. En milieu riche en NO_x , une autre réaction de terminaison existe : la réaction (R1.7) d'OH avec NO qui conduit à la formation d'acide nitreux et donc à une perte de radicaux. Cependant, cette réaction de terminaison ne peut être considérée comme une réelle perte définitive de radicaux puisque l'acide nitreux formé reforme OH par sa photolyse très rapide (R1.18). Cette réaction ne représentera donc un puits efficace d' HO_x que si le terme de perte est supérieur au terme source. Il existe également d'autres puits de radicaux dans des atmosphères riches en NO_x . C'est le cas des réactions (R1.6) et (R1.8) qui peuvent représenter un puits majeur de radicaux en milieu urbain à la fois l'hiver et l'été [Emmerson et al., 2005b].



Dans des atmosphères pauvres en oxydes d'azote, les réactions de recombinaisons des radicaux peroxydes (R1.12) et (R1.13) peuvent être des puits importants de radicaux. Ces réactions conduisent à la formation de peroxydes (ROOH) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) dont les photolyses lentes, dans les conditions troposphériques, ne permettent pas une production efficace de radicaux. Ces réactions constituent donc des puits nets de radicaux dans la troposphère.





En plus des réactions de terminaison évoquées ci-dessus, il existe des processus hétérogènes potentiels de destruction des radicaux, l'existence de ces processus n'étant pas totalement avérée bien qu'une recherche active ait été conduite sur ceux-ci. En effet, l'élimination des radicaux à la surface des aérosols peut représenter une perte importante pour les radicaux, notamment en atmosphère marine [Carslaw et al., 2002 ; Sommariva et al., 2006]. Du fait du temps de vie chimique court d'OH (<1s) en comparaison de son temps de vie vis-à-vis des processus de perte à la surface des aérosols, son élimination à la surface des aérosols peut être considérée comme négligeable. En revanche, ce ne serait pas le cas pour le radical HO₂ et les radicaux RO₂ qui peuvent être efficacement éliminés par ces réactions. La constante de ces réactions peut être paramétrée selon l'approche moléculaire [Sommariva et al., 2006] :

$$K_{\text{het}} = \frac{Ac\gamma}{4} \quad (1.4)$$

Où

- A est la surface totale d'aérosols (cm².cm⁻³)
- c représente la vitesse moléculaire moyenne de la molécule concernée (cm.s⁻¹)
- γ est la probabilité que la réaction ait lieu

La probabilité de réaction pour HO₂ (γ_{HO2}) est comprise entre 0,1 et 1 [Jacob, 2000], 1 étant la probabilité maximale de réaction. Jacob (2000) recommande une valeur de probabilité de réaction de 0,2. Cependant, une étude récente a observée une probabilité de réaction pour HO₂ (γ_{HO2}) inférieure à 0,01 pour des aérosols d'H₂SO₄ [Thornton and Abbatt, 2005]. Le mécanisme de perte de HO₂ à la surface des aérosols est encore incertain, mais H₂O₂ est probablement produit au cours de cette réaction. La probabilité de réaction pour le principal radical peroxy, CH₃O₂ est de 3.10⁻³ [Gershenzon et al., 1995]. Avec une telle probabilité de réaction, la perte des radicaux peroxy organiques (RO₂) à la surface des aérosols est probablement négligeable [Jacob, 2000].

1.5.4 Revue des études de terrain comportant des mesures de radicaux

L'organisation de campagnes de terrain est essentielle lorsqu'il s'agit d'étudier le réacteur chimique atmosphérique. En effet, les campagnes de terrain permettent d'observer et de

documenter expérimentalement des phénomènes atmosphériques complexes, aussi bien physiques que chimiques. Cependant, les moyens humains et techniques déployés dans ce type de campagnes sont bien souvent considérables. Plusieurs approches expérimentales y co-existent. Elles dépendent, évidemment, des objectifs de la campagne et déterminent la stratégie employée ainsi que le dispositif déployé (site de mesure au sol, mesures aéroporées...). On peut citer, par exemple : les approches eulérienne (qui consiste à suivre l'évolution des masses d'air transitant au niveau d'un point fixe) ou lagrangienne (qui consiste à suivre l'évolution d'une masse d'air mobile en se déplaçant avec elle) [Delmas et al., 2005]. De manière générale, la plupart des campagnes de terrain s'organisent autour d'un ou de plusieurs sites expérimentaux au sol où un grand nombre de mesures sont réalisées, permettant ainsi le suivi de l'évolution des paramètres à étudier.

En dépit de leur rôle clé dans les processus d'oxydation atmosphérique, les radicaux HO_x ne sont pas toujours mesurés lors des campagnes de terrains. Ceci s'explique par leur grande réactivité, et donc leurs faibles concentrations, qui rendent leur mesure extrêmement difficile. Cependant, durant les dernières décennies, plusieurs campagnes, incluant la mesure des radicaux, ont été menées dans divers environnements [Heard and Pilling, 2003].

L'objectif commun de ces différentes études était de tester notre connaissance des processus chimiques de l'atmosphère dans des environnements divers et variés. Ceci passe bien entendu par l'étude de la contribution des différentes réactions d'initiation à la production de radicaux, de l'efficacité des voies de recyclage et de l'ampleur des puits de radicaux. Afin de mener à bien ces objectifs, les mesures de radicaux réalisées lors de ces études ont souvent été confrontées aux résultats obtenus par des modèles de boîte 0D contenant des mécanismes chimiques complexes et contraints avec les mesures d'espèces à plus long temps de vie et des paramètres environnementaux. Ceci est possible car les temps de vie des dits radicaux sont très courts, de l'ordre de la seconde (ou moins) pour OH et de la minute pour HO_2 et les RO_2 . Ainsi, ces radicaux peuvent être considérés à l'état photostationnaire, et leurs concentrations peuvent être estimées par des modèles 0D. Ce genre d'approche implique néanmoins que la mesure de radicaux ait été réalisée conjointement à la mesure d'un très grand nombre d'espèces et de paramètres environnementaux, sans lesquels la mesure de radicaux n'aurait pas grand intérêt. Les mécanismes chimiques utilisés dans ce genre d'approche sont considérés comme représentatifs des connaissances sur la chimie se déroulant dans l'atmosphère. Ainsi, il est possible de confronter ces connaissances à l'observation afin de tester leur représentativité. Ce type d'approche est appelé expérience de fermeture chimique.

En cas de désaccord entre le modèle et la mesure, cela permet de démontrer l'insuffisance des connaissances actuelles pour différents environnements et potentiellement de tester de nouveaux mécanismes réactionnels proposés suite à des études de laboratoires. En cas de réussite du modèle à reproduire les mesures, cela permet d'évaluer l'importance et la contribution des différentes voies d'initiation, de propagation et de terminaison du cycle de la chimie oxydante se déroulant dans divers environnements. Ce type d'approche est appelée expérience de fermeture [Delmas et al., 2005].

La plupart des campagnes comportant des mesures de radicaux se sont déroulées dans des environnements ruraux ou même encore plus reculés, par exemple : TOHPE (1993) dans un site forestier dans les montagnes du Colorado aux Etats-Unis [Mount and Williams, 1997 ; Eisele et al., 1997], EASE (1996, 1997) et NAMBLEX (2002) dans la couche limite marine sur la côte ouest de l'Irlande [Carslaw et al., 1999b ; Creasey et al., 2002 ; Smith et al., 2006], AEROBIC (1997) dans une région forestière du nord-ouest de la Grèce [Carslaw et al., 2001 ; Creasey et al., 2001], BERLIOZ (1998) sur un site rural situé à 50km au nord-ouest de Berlin [Holland et al., 2003 ; Mihelcic et al., 2003], PROPHET (1998) dans une forêt d'arbres à feuilles caduques dans le nord du Michigan [Tan et al., 2001], ORION (1999) dans une île retirée d'Okinawa [Kanaya et al., 2001], PMTACS-NY (2002) dans un site forestier dans l'état de New York [Ren et al., 2006a], PRIDE-PRD (2006) sur un site rural sous le vent de la Mégapole de Canton dans le sud de la Chine [Hofzumahaus et al., 2009] ou plus récemment OPALE (2010-2011) sur le site de Dumont d'Urville en Antarctique [Kukui et al., 2012].

Quelques campagnes, comportant des mesures de radicaux, ont également été conduites dans des environnements urbains ou périurbains, par exemple : LAFRE (1997) dans un environnement fortement pollué situé à 55km sous le vent du centre de Los Angeles [George et al., 1999], PUMA (1999, 2000) dans le centre ville urbain de Birmingham en Angleterre [Emmerson et al., 2005a], PMTACS-NY (2001) dans la ville de New York [Ren et al., 2003b], TORCH (2003) sur un site périurbain à 40km au nord est de Londres [Emmerson et al., 2007], IMPACT (2004) dans le centre ville de Tokyo [Kanaya et al., 2007] et MCMA (2006), faisant partie du projet MILAGRO dans le centre ville de Mexico city [Dusanter et al., 2009b].

Appliquée à la fois à des environnements ruraux ou « propres » et urbains ou périurbains, cette méthodologie a conduit à diverses conclusions.

1.5.4.1 Bilan des études en milieux ruraux et éloignés

Quelques études en milieu forestier ont montré une sous-estimation des niveaux de radicaux par les modèles pour des niveaux de NO_x faibles [Tan et al., 2001; Carslaw et al., 2001; Hofzumahaus et al., 2009] suggérant une voie inconnue de régénération d'OH qui ne mettait pas en jeu le monoxyde d'azote (NO). En effet, Hofzumahaus et al. (2009) ont observé une forte sous-estimation des concentrations d'OH calculées en utilisant le Regional Atmospheric Chemical Mechanism (RACM) [Stockwell et al., 1997] par un facteur 3 à 5 alors qu'un bon accord entre le modèle et la mesure était trouvé pour HO₂. Cette différence entre modèle et mesure pour OH ne s'expliquait ni par les incertitudes, ni par de potentielles interférences dans la mesure. Les auteurs ont donc proposé deux réactions faisant intervenir une espèce inconnue (X) pour l'expliquer :



Ces deux réactions ont les mêmes constantes de réaction que les réactions correspondantes impliquant NO. L'addition de ces deux réactions dans le mécanisme chimique du modèle avec une concentration de l'espèce X de 0,85 ppb équivalent NO a permis au modèle d'être en bon accord avec les concentrations mesurées d'OH et de HO₂. Les comparaisons des profils journaliers moyens des concentrations d'OH et de HO₂ mesurés et modélisés avant et après inclusion des réactions (R1.30) et (R1.31) sont présentées dans la Figure 1.13. De plus, ces réactions entraîneraient l'existence d'une voie de recyclage d'OH importante ne conduisant pas à la formation d'O₃.

Cependant, l'instrument utilisé lors de cette étude est basé sur la Fluorescence Induite par Laser. Il a été démontré depuis que certains radicaux RO₂ représentaient une interférence dans la voie de mesure de HO₂ pour ce type d'instrument [Fuchs et al., 2011]. Lu et al. (2012) ont donc réévalué la base de données de cette étude, et réalisé à nouveau l'analyse à partir du modèle 0D. Ils en ont conclu que la nécessité d'un processus de recyclage de HO₂ en OH était toujours présente mais que celle d'un processus inconnu permettant le recyclage de RO₂ en HO₂ pour reproduire les concentrations mesurées de HO₂ avait diminué.

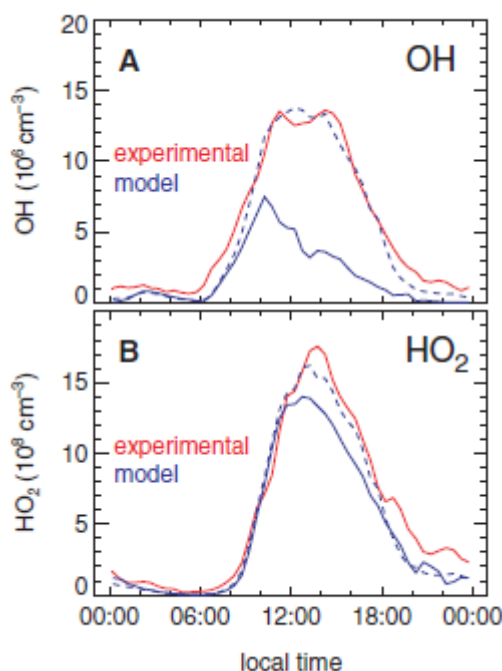


Figure 1.13 : Comparaison mesure/modèle des profils journaliers moyens des concentrations d'OH et HO₂ en milieux forestier. Les traits rouges représentent la mesure, le trait plein bleu le modèle utilisant RACM de référence et le trait bleu pointillé le modèle utilisant RACM auquel ont été ajoutées les réactions (R1.30 et R1.31) [Hofzumahaus et al., 2009].

Au cours de la campagne « Intercontinental Chemical transport Experiment-A » (INTEX-A), Ren et al. (2008) ont comparé les concentrations de HO_x obtenus avec un modèle développé au centre de recherche de la NASA à Langley avec des mesures réalisées à bord d'un avion appartenant à la NASA. Pour la plupart de la troposphère, le modèle est en bon accord avec les observations d'OH et de HO₂, avec un rapport moyen entre observations et modèle de 0,95 et 1,28 respectivement pour OH et HO₂. Cependant, une sous-estimation des concentrations d'OH modélisées est trouvée dans la couche limite planétaire en régions forestières. Cette sous-estimation est fonction de la concentration d'isoprène : le rapport entre mesures et modèle augmente de 1 à 1,5 quand les concentrations d'isoprène augmentent de moins de 10 ppt à 500 ppt et augmente encore plus rapidement à une valeur de 5 quand les concentrations d'isoprène dépassent les 500 ppt. Cette évolution du rapport des concentrations d'OH mesurées et modélisées en fonction de la concentration d'isoprène est représentée en Figure 1.14. De plus, le modèle sous-estime les concentrations de HO₂ par un facteur d'environ 3 pour des altitudes supérieures à 8km. Cela suggère l'existence d'une source d'HO_x non prise en compte dans le modèle et donc inconnue.

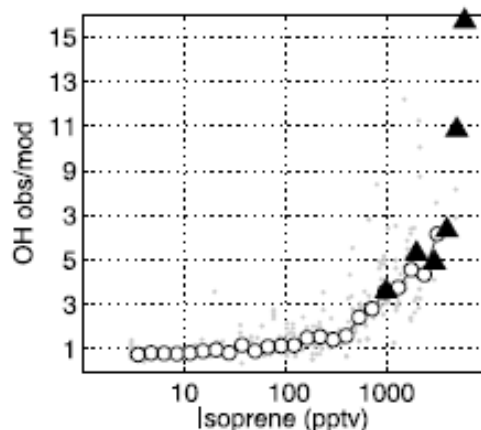


Figure 1.14 : Evolution du rapport entre concentrations d'OH mesurées et modélisées en fonction des concentrations d'isoprène. Les cercles représentent les médianes du rapport pour les intervalles d'isoprène et les triangles noirs des données mesurées individuelles [Ren et al., 2008].

A l'opposé, de nombreuses études en milieux ruraux ou éloignés montrent une surestimation des concentrations d'OH par le modèle pour des niveaux de NO_x faibles et un meilleur accord modèle/mesure pour des niveaux d'oxydes d'azote plus élevés [Mount and Williams, 1997; Carslaw et al., 1999a; Mihelcic et al., 2003]. En effet, Mihelcic et al. (2003) observent qu'au cours de la campagne BERLIOZ se déroulant à environ 50km du centre ville de Berlin, pour des niveaux de NO_x élevés, OH est bien reproduit par un modèle comprenant environ 14000 réactions (le Master Chemical Mechanism – MCM [Jenkin et al., 1997]) avec une légère surestimation (10-30%), alors que pour des niveaux de NO_x faibles, OH est surestimé par un facteur 1,5 à 1,7 et RO_2 est surestimé par un facteur 2 ou plus pour certains jours. Cette surestimation générale des concentrations de radicaux du modèle à bas NO_x suggère l'existence d'un puits de radicaux non inclus dans le mécanisme du modèle. Cependant, ni l'ajout d'une chimie des composés halogénés au mécanisme, ni l'ajout d'une perte des radicaux à la surface des aérosols n'a permis d'expliquer les différences entre mesures et modèle.

Utilisant un modèle 0D incluant le MCM durant la campagne EASE97, se déroulant sur un site retiré de la côte Ouest Irlandaise, Carslaw et al. (2002) ont observé une surestimation des concentrations d'OH et d' HO_2 par leur modèle, alors que dans le même temps, un bon accord entre modèle et mesures était observé pour la somme des radicaux peroxy (RO_2) pour une large gamme de conditions. Les auteurs réduisent le désaccord entre modèle et mesures en

ajoutant la perte du radical HO_2 à la surface des aérosols en utilisant une probabilité de réaction maximale de 1 et en contraignant les concentrations de HO_2 dans le modèle. Cependant, ces changements n'ont pas permis d'expliquer toutes les divergences entre le modèle et la mesure. Les auteurs en concluent donc que les désaccords entre les résultats de leur modèle et les mesures étaient dus au fait que la composition chimique de la masse d'air n'était pas caractérisée de manière suffisamment détaillée, l'ensemble des espèces présentes n'étant pas contraintes car non-mesurées. Durant la campagne NAMBLEX, se déroulant sur le même site de mesure que la campagne EASE97, Sommariva et al. (2006) ont trouvé un bon accord entre les concentrations d'OH mesurées et modélisées, en utilisant un modèle où le MCM était inclus, avec un écart d'environ 25%. En revanche, le modèle surestimait généralement les concentrations d' HO_2 par un facteur de 2 ou plus. Les auteurs ont observé un meilleur accord pour les concentrations de HO_2 en ajoutant au mécanisme chimique du modèle la chimie des monoxydes d'halogènes et la perte des radicaux HO_2 à la surface des aérosols de sels marins.

1.5.4.2 Bilan des études en milieux urbains et périurbains

De manière générale, l'accord entre les concentrations de HO_x mesurées et modélisées est plutôt bon en milieu urbain [Ren et al., 2003a ; Shirley et al., 2006 ; Kanaya et al., 2007] ou périurbain [Emmerson et al., 2007]. Cependant, certaines exceptions peuvent être trouvées. En effet, George et al., (1999) ont conduit une étude dans l'environnement fortement pollué du bassin de Los Angeles. Au cours de ce travail, les auteurs observent un bon accord la plupart du temps entre le modèle et la mesure pour les concentrations d'OH et le matin pour les concentrations d' HO_2 . En revanche, ils trouvent une surestimation des concentrations d'OH modélisées d'environ 50% et une légère surestimation des concentrations d' HO_2 modélisées en milieu de journée. Les auteurs ont contraint les mesures de HO_2 dans le modèle, améliorant ainsi l'accord entre les concentrations d'OH mesurées et modélisées. Ils expliquent cette amélioration par trois hypothèses :

- i) les sources d' HO_x dans le modèle, notamment la photolyse de HONO, sont surestimées ;
- ii) il manque un ou des processus de pertes des radicaux dans le modèle, notamment la perte à la surface des aérosols ;

- iii) les paramétrisations présentes dans le modèle pour la chimie des molécules à haut poids moléculaires (aromatiques, terpènes...) ne sont pas satisfaisantes pour représenter la chimie se déroulant dans l'environnement du bassin de Los Angeles.

Au cours des campagnes PUMA qui se sont déroulées en été 1999 et en hiver 2000 dans le centre ville de Birmingham, Emmerson et al. (2005a) ont observé, la plupart du temps, un bon accord entre modèle et mesure pour OH. Cependant, les auteurs trouvent que le modèle sous-estime parfois les concentrations d'OH pendant la journée et montre un moins bon accord mesures/modèle pour les concentrations d'HO₂. En effet, les rapports modèle/mesures observés entre 11h et 15h sont de 0,58 et 0,50 respectivement pour l'été et l'hiver pour OH et de 0,56 et 0,49 respectivement pour l'été et pour l'hiver pour HO₂. De plus, lorsque le radical HO₂ est contraint dans le modèle, la comparaison modèle/mesure se détériore pour les concentrations d'OH. En revanche, le modèle semble, sauf exceptions, donner de meilleurs résultats à fort NO_x qu'à bas NO_x. Une des raisons avancées est le fait que HONO n'est pas contraint par la mesure mais estimé dans le modèle, ce qui peut engendrer une sous-estimation de la production des radicaux si celui-ci est également sous-estimé.

Pendant les campagnes IMPACT, qui se sont déroulées en hiver et été 2004 dans le centre-ville de Tokyo, Kanaya et al. (2007) ont trouvé un bon accord entre leur modèle, utilisant le RACM, et la mesure pour les concentrations d'OH. En revanche, les concentrations de HO₂ sont sous-estimées en hiver et surestimées en été par le modèle. Pour l'été, l'ajout de la perte de HO₂ à la surface des aérosols permet d'obtenir un meilleur accord entre modélisation et mesures des concentrations de HO₂. Pour la campagne hiver, l'augmentation dans le modèle des concentrations d'hydrocarbures non méthaniques (HCNM) permet d'améliorer la comparaison entre le modèle et la mesure. De plus, la sous-estimation de HO₂ par le modèle est plus prononcée lorsque les concentrations de NO sont les plus grandes. Les auteurs expliquent cela par une possible inhomogénéité de NO dans la masse d'air, due à des émissions locales, ou par une possible source additionnelle de HO_x, non prise en compte par le modèle, et dont l'intensité est proportionnelle aux concentrations de NO.

En utilisant un modèle 0D avec RACM, Dusanter et al. (2009b) ont trouvé que leur modèle surestimait de manière importante les concentrations d'OH mesurées pendant la campagne de terrain « Mexico City Metropolitan Area » (MCMA), lorsque les dicarboxyles n'étaient pas contraints dans le modèle (cf. Figure 1.15). Ceci illustre l'importance dans ce type d'approche de contraindre un large set d'espèces et la difficulté de reproduire correctement les espèces secondaires non mesurées. De plus, les auteurs ont également observé une sous-estimation par

le modèle des concentrations d'OH et d'HO₂ le matin. Ce désaccord se trouve être plus important lorsque les concentrations de benzène et de toluène sont plus grandes. Ceci peut être probablement expliqué par une source manquante d'HO_x dans le modèle liée au fait que l'oxydation des aromatiques est mal caractérisée dans le modèle pour des conditions de fort NO_x.

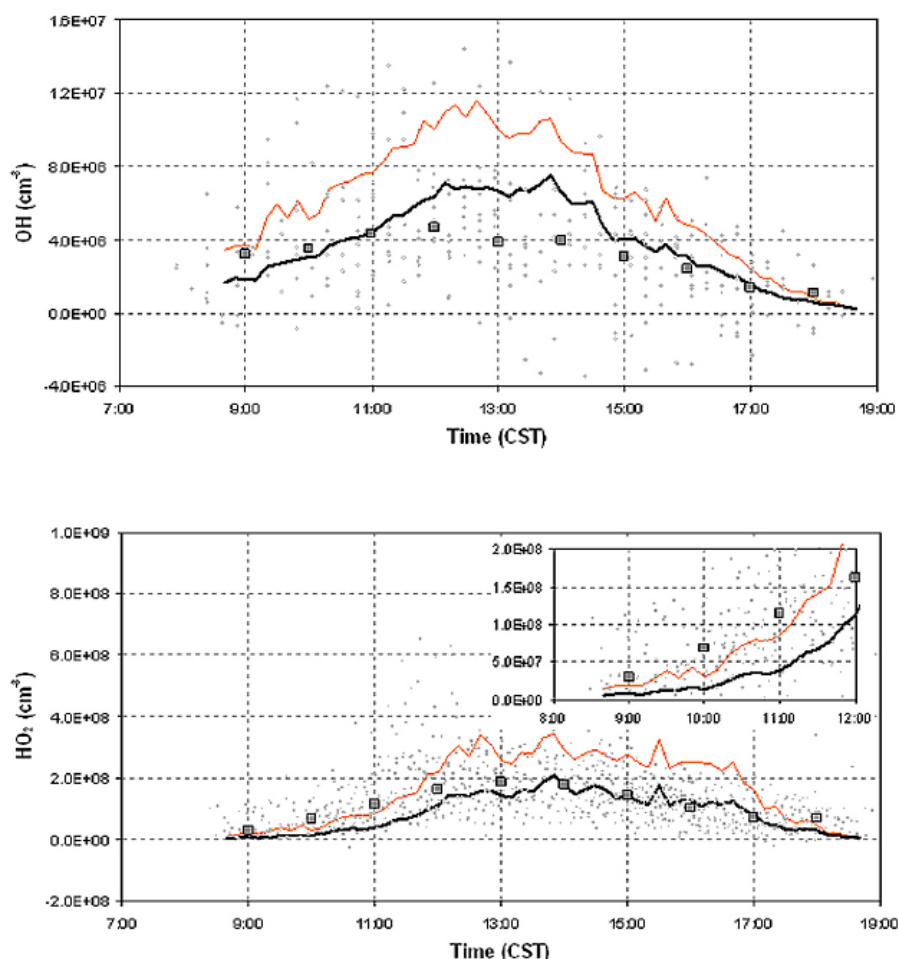


Figure 1.15 : Comparaison entre concentrations d'HO_x mesurées et modélisées pour la campagne (MCMA). Les carrés correspondent aux médianes des mesures et les lignes orange et noires correspondent aux concentrations modélisées pour les simulations où les dicarbonyles sont respectivement non-contraints ou contraints [Dusanter et al. 2009b].

1.5.5 Conclusion sur la chimie radicalaire

La chimie des radicaux (OH+HO₂+RO₂) est le moteur de l'oxydation des composés organiques dans l'atmosphère. Du fait de son importance, cette chimie a fait l'objet de

nombreuses études visant à comparer l'état de nos connaissances sur le réacteur chimique atmosphérique, représentée par les mécanismes chimiques contenus dans les modèles, avec les observations réalisées dans divers environnements. Les résultats de toutes ces études sont encore loin de conduire à une conclusion claire sur les processus chimiques manquants dans les modèles. Les incertitudes quant au contenu des différents mécanismes chimiques inclus dans les modèles concernent toutes les étapes du cycle radicalaire, *i.e.* les processus d'initiation, de propagation et de terminaison qui sont manquants ou mal estimés dans ces mécanismes. Ces études ont également eu pour but de dresser le bilan des sources et des puits des radicaux dans divers environnements.

1.6 Chimie de l'acide nitreux

La photolyse de l'acide nitreux (HONO) représente une source importante d'OH. Cette source peut être la source majoritaire d'OH notamment le matin [Platt et al., 2002 ; Alicke et al., 2003]. Les radicaux OH ainsi formés le matin peuvent initier et accélérer la photochimie. Ceci fait donc de l'acide nitreux un composé essentiel de la chimie troposphérique.

Pendant longtemps, cette réaction a été considérée comme une source majeure d'OH uniquement juste après le lever du soleil [Lammel and Cape, 1996 ; Alicke et al., 2003], comme le montre la Figure 1.16.

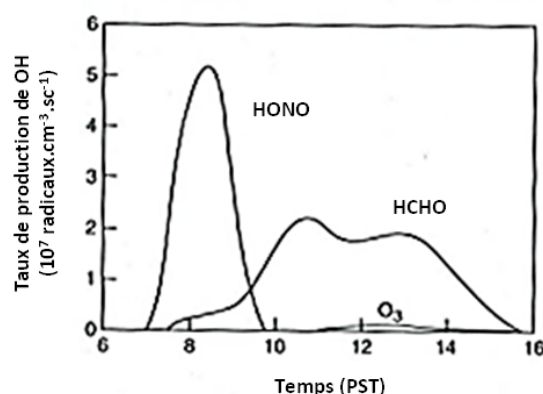


Figure 1.16 : Taux de formation calculés du radical OH pour une campagne en Californie (1987) [Finlayson-Pitts et Pitts, 2000]

Cependant, des études récentes ont également montré que la photolyse de l'acide nitreux pouvait représenter une source majeure, voire même la source majoritaire, d'OH tout au long

de la journée et non plus seulement le matin [Ren et al., 2003a ; Ren et al., 2006a ; Dusanter et al., 2009b]. Ceci s'explique par des niveaux élevés d'HONO observés de manière inattendue durant la journée [Zhou et al., 2002 ; Ren et al., 2003a ; Kleffmann et al., 2005 ; Kleffmann et al., 2006 ; Su et al., 2008 ; Elshorbany et al., 2009 ; Li et al., 2012 ; Wong et al., 2012].

Ces observations ayant été réalisées par des techniques de mesure chimiques, souffrant de problèmes d'interférences (voir chapitre 2), elles ont été et sont encore sujettes à des discussions et des controverses [Kleffmann, 2007]. Récemment, de telles concentrations d'HONO, durant la journée, ont également été observées par des DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) [Acker et al., 2006 ; Kleffmann, 2007]. Cette technique ne souffrant pas des mêmes interférences que les techniques chimiques (voir chapitre 2), ceci tend à confirmer la réalité de ces fortes concentrations diurnes.

Ceci démontre que malgré son importance, la chimie de l'acide nitreux reste encore mal connue et sujette à de vifs débats scientifiques, notamment en ce qui concerne les sources de celui-ci dans l'atmosphère [Kleffmann, 2007]. En effet, ces fortes concentrations observées en journée ne peuvent pas être expliquées par les sources et les puits connus de celui-ci, pour lesquels les concentrations journalières prévues par l'équilibre photostationnaire ne dépassent pas quelques dizaines de ppt [Kleffmann, 2007]. Ceci indique l'existence d'une ou de plusieurs sources inconnues d'HONO probablement photolytiques. Cette découverte a motivé des études de laboratoire dont le but était d'identifier de nouvelles sources d'HONO. L'existence et la nature de cette source font encore aujourd'hui l'objet d'une vive discussion dans le milieu scientifique [Kleffmann, 2007]. Des études à la fois de terrain et de laboratoire sont donc nécessaires pour lever les incertitudes s'y reportant.

1.6.1 Sources de l'acide nitreux dans l'atmosphère

Comme il a été indiqué en introduction de cette partie, les processus conduisant à la formation de l'acide nitreux dans l'atmosphère ne sont pas encore tous connus. Néanmoins, il existe un certain nombre de sources d'HONO établies ainsi que des propositions de nouvelles sources additionnelles pouvant expliquer les niveaux élevés d'acide nitreux en journée. Dans cette partie, nous nous proposons de réaliser la liste de ces sources reconnues ou non que l'on peut retrouver dans la littérature. Ces sources peuvent être de quatre ordres : i) émissions directes,

ii) formation en phase gazeuse, iii) formation hétérogène sur des surfaces, iv) réactions de photolyses [Afif, 2008].

1.6.1.1 Emissions directes

Il est maintenant établi que l'acide nitreux est émis directement dans l'atmosphère. Ces émissions directes dans l'atmosphère proviennent de processus de combustion, que ce soit dues au trafic routier ou bien à des feux de biomasse.

Plusieurs études ont, en effet, observé des émissions directes d'HONO à la sortie d'échappement de moteur de véhicule de transport [Kirchstetter et al., 1996 ; Kurtenbach et al., 2001 ; Li et al., 2008]. Ces émissions directes sont caractérisées par des rapports HONO/NO_x faibles.

Kirchstetter et al. (1996) ont ainsi réalisé des mesures conjointes d'HONO et d'oxydes d'azote dans un tunnel d'une voie rapide très empruntée de la baie de San Francisco. Au cours de cette étude, les auteurs ont observé un rapport HONO/NO_x d'environ 3×10^{-3} . Le nombre, le type et l'âge des véhicules circulant dans le tunnel ont également été étudiés. En moyenne, plus de 4000 véhicules par heure composaient le trafic du tunnel, les véhicules se composant de 67% de voitures et de 33% d'utilitaires de moyenne taille et de très peu de poids lourds. En moyenne, ces véhicules étaient âgés de moins de 10 ans et 99% des véhicules composant le flot automobile fonctionnaient à l'essence.

Kurtenbach et al. (2001) ont également réalisé des mesures d'HONO et d'oxydes d'azote dans un tunnel à Wuppertal en Allemagne, ainsi que des mesures directement de gaz d'échappement de moteur de véhicules. Un rapport HONO/NO_x de 8×10^{-3} a été trouvé lors des mesures dans le tunnel. Ce rapport est en bon accord avec les mesures de gaz d'échappement de moteur seul de cette même étude ($6,6 \times 10^{-3}$ pour un véhicule diesel, $6,5 \times 10^{-3}$ pour un véhicule essence). En revanche, ce rapport est plus élevé que dans l'étude de Kirchstetter et al. (1996), probablement à cause de la proportion de véhicules diesel plus importante dans l'étude de Kurtenbach et al. (2001) (12% de voitures diesel, 75% de voitures essence, 6% de camionnettes et 6% de camions).

Li et al. (2008) ont mesuré simultanément les concentrations d'oxydes d'azote et de HONO au sein des bâtiments de l'université de l'état de New York à Albany. Ces bâtiments se situent à l'angle de deux rues très passantes et à 100m d'une voie rapide. Afin d'explorer les émissions d'HONO par les échappements des véhicules, les auteurs ont sélectionné dans le

jeu de données trois événements distincts avec de fortes concentrations d'oxydes d'azote caractérisés par une domination des NO_x par NO (i.e. $\text{NO} > 75\%\text{NO}_x$). A partir des données obtenues, les auteurs trouvent un rapport HONO/NO_x de 4.2×10^{-3} en moyenne, ce qui est en accord avec les études de Kirchstetter et al. (1996) et de Kurtenbach et al. (2001) menées dans des tunnels.

Au vu de ces différentes études, il devient clair que HONO est bien émis par le trafic routier. Cette émission directe de HONO est cependant dépendante de plusieurs facteurs comme le type de carburant, mais également le type de véhicule et l'état du parc automobile. Ces émissions de HONO sont concomitantes aux émissions d'oxydes d'azote et représentent moins de 1% de celles-ci (de 0,2 à 0,8% selon le parc automobile).

En plus des émissions d'HONO par le trafic routier, un autre processus d'émission directe d'HONO existe. En effet, plusieurs études ont mis en évidence l'émission d'HONO au cours de feux de biomasse [Park et al., 2004 ; Veres et al., 2010].

Park et al. (2004) ont notamment observé une forte augmentation des concentrations de HONO due à l'émission directe de ce dernier lors de feux de déchets agricoles près du site de mesures et non à cause d'un changement de situation météorologique ou à des masses d'air polluées transportées sur le site de mesures. Bien qu'observée lors de cette étude, l'émission directe d'HONO par les feux de biomasse n'a pas été quantifiée.

Une étude de laboratoire récente où des feux réalisés à partir de différents combustibles a en revanche permis de quantifier cette émission [Veres et al., 2010]. En effet, les auteurs de cette étude ont pu mesurer dans le même temps les concentrations de CO ainsi que d'HONO, lors de combustion, réalisées en laboratoire, de divers combustibles végétaux. Cette étude a ainsi pu montrer que le rapport d'émission d'HONO relatif à CO variait de 1,2 à 4,6 mmol/molCO en fonction du combustible étudié (voir Figure 1.17). Cette étude a donc montré qu'il y avait émission d'HONO lors de feux de biomasse et que cette émission se faisait de manière concomitante à l'émission de CO. Cette émission d'HONO représente entre 0,1 et 0,5% des émissions de CO selon le combustible.

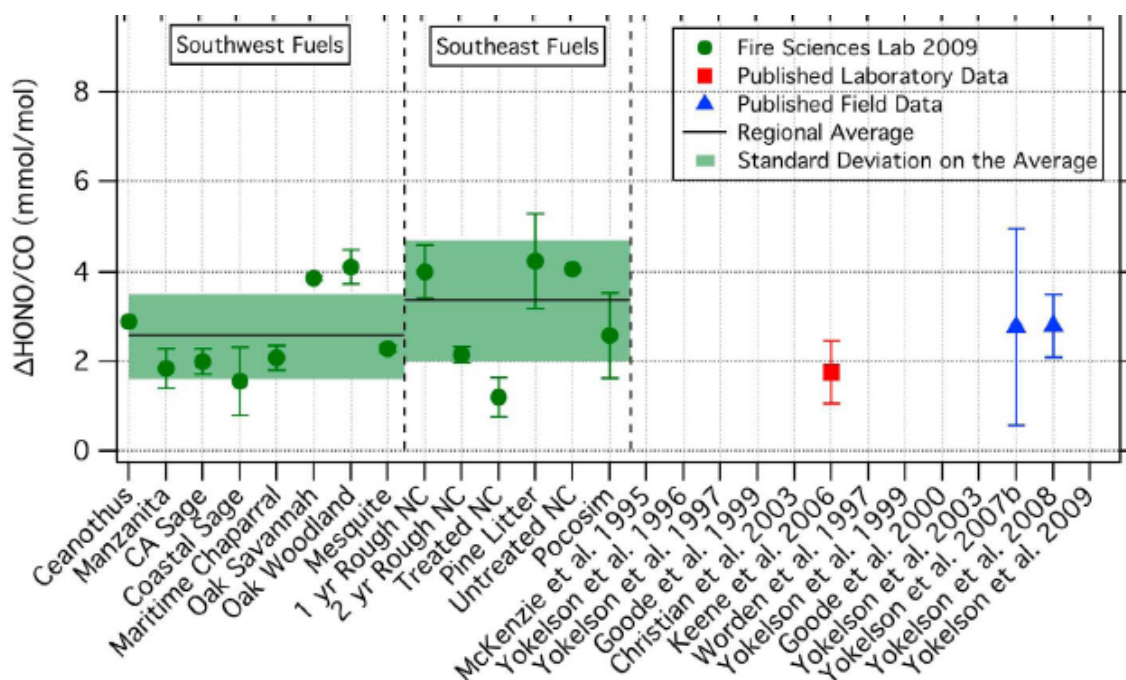


Figure 1.17 : Rapports d'émission d'HONO pour des feux de biomasse [Veres et al., 2010]

1.6.1.2 Réactions homogènes en phase gazeuse

La principale source d'HONO en journée est la réaction homogène en phase gazeuse (R1.7) qui fait intervenir NO, OH et un tiers corps (M).



La constante de vitesse de cette réaction est donc dépendante de la température et de la pression. A 298K, la constante de vitesse de cette réaction est de $3,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Atkinson et al., 2004].

D'autres réactions en phase homogène gazeuse ont été proposées, comme la réaction du radical hydroperoxy (HO₂) avec NO₂ [Stockwell and Calvert, 1983]:



Cependant, cette réaction ne peut être que d'une importance mineure durant la journée compte tenu de sa faible constante de vitesse ($k_{1.32} < 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Tyndall et al., 1995]) [Kleffmann, 2007].

La réaction (R1.19), faisant intervenir une molécule de NO₂ excitée (NO₂^{*}) et une molécule d'eau, est également une source potentielle d'HONO dans l'atmosphère. Cependant des

études récentes ont démontré le caractère négligeable de cette réaction dans l'atmosphère pour la production d'HONO [Sörgel et al., 2011 ; Wong et al., 2011].

1.6.1.3 Réactions hétérogènes

Il est généralement admis que la conversion hétérogène de NO₂ sur des surfaces humides est la source majoritaire d'HONO dans la couche limite nocturne [Kleffmann, 2007]. Cependant le mécanisme exact de cette conversion est encore en discussion, comme le montre la revue effectuée par Kleffmann (2007). Il semble également que cette conversion dépende de la surface où se déroule la réaction. Des études récentes ont également proposé des réactions hétérogènes sur diverses surfaces pour expliquer les niveaux élevés d'HONO observés pendant la journée [Ammann et al., 1998 ; Kalberer et al., 1999 ; Zhou et al., 2001 ; Zhou et al., 2002 ; Zhou et al., 2003 ; George et al., 2005 ; Stemmler et al., 2006 ; Su et al., 2011]. Ces sources seront présentées dans cette partie.

En ce qui concerne la conversion hétérogène de NO₂, l'un des mécanismes proposé est la dismutation de NO₂ sur une surface humide, selon la réaction ((R1.33) :



Cette réaction a été observée lors d'études de laboratoire [Finlayson-Pitts et al., 2003]. Malgré la stœchiométrie de cette réaction, il est généralement connu que sa vitesse est du premier ordre en NO₂ [Jenkin et al., 1988] et dépendante de l'humidité relative, qui est sensé être représentative de la quantité d'eau adsorbée sur les surfaces où la réaction peut se produire [Lammel and Cape, 1996 ; Finlayson-Pitts et al., 2003].

Des études de laboratoires ont également montré qu'une réduction hétérogène de NO₂ à la surface de suies pouvait être une source importante d'HONO dans des conditions atmosphériques [Amman et al., 1998], selon la réaction (R1.34).



Kalberer et al. (1999) ont reporté dans leur étude que cette réaction dépendait également de l'humidité relative et avait une cinétique très rapide. En revanche, des études plus récentes [Kleffmann et al., 1999] ont démontré que le rendement de production d'HONO par la

réaction (R1.34) (environ 10^{-14} cm^{-2}) était trop faible pour expliquer les niveaux d'HONO dans l'atmosphère. De plus, des études où le vieillissement des suies a été simulé par réaction de la surface des suies avec l' O_3 ou H_2SO_4 [Kalberer et al., 1999 ; Kleffmann et al., 1999] ont montré que ce rendement de production connaissait une diminution. Kalberer et al. (1999) expliquent cela par un phénomène de saturation des sites réactifs présents à la surface des suies et sur lesquels NO_2 peut être réduit. Ainsi une étude de modélisation prenant en compte le processus de désactivation de la surface des suies a montré que la réaction (R1.34) ne pouvait pas expliquer la formation d'HONO dans l'atmosphère, à moins qu'il existe un processus rapide de réactivation de cette surface [Aumont et al., 1999].

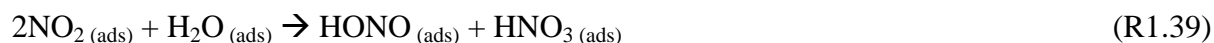
D'autres réactions hétérogènes ont aussi été suggérées pour expliquer les corrélations d'HONO et NO dans l'atmosphère nocturne [Calvert et al., 1994 ; Saliba et al., 2000] :



Cependant, d'autres études ont démontré que ces deux réactions n'étaient pas importantes dans des conditions atmosphériques [Kleffmann et al., 1998 ; Kleffmann et al., 2004]. De plus les corrélations entre composés qui sont émis ou formés au niveau du sol peuvent sous certaines conditions être totalement expliquées par la décroissance de la hauteur de la couche limite pendant la nuit (voir Figure 1.2). De plus, Kleffmann et Wiesen (2005) ont étudié la réaction (R1.36) à la surface de suies et en concluent que celle-ci n'est également pas assez importante pour expliquer la formation d'HONO.

Afin d'expliquer les fortes concentrations d'HONO observées en journée, des études à la fois de terrain et de laboratoire [Zhou et al., 2001 ; Zhou et al., 2002] ont proposé la photolyse de l'acide nitrique (HNO_3) adsorbé sur le sol comme source manquante d'HONO. Il est connu que l'acide nitrique est une molécule « collante » dont le dépôt sur le sol est le principal puits de composés azotés (NO_y) dans l'atmosphère [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000]. HNO_3 peut ainsi s'accumuler sur le sol en absence de précipitation. Une fois exposé aux rayons du soleil, HNO_3 se photolyse conduisant à la formation d'HONO comme produit, en présence de vapeur d'eau [Zhou et al., 2003] :





La formation d'HONO par ce processus est fortement accentuée par la présence d'eau, ce qui semble indiquer que le mécanisme procède par les réactions (R1.37) et (R1.38b) préférentiellement et donc que NO_2 est le principal produit de la photolyse d' HNO_3 sur des surfaces. Le NO_2 formé réagit ensuite avec l'eau présente à la surface pour former HONO adsorbé sur cette même surface, selon la réaction (R1.39). Le HONO adsorbé peut ensuite se désorber et être ré-émis en phase gazeuse. Le mécanisme de formation d'HONO par la photolyse d' HNO_3 à la surface du sol est résumé dans la Figure 1.18.

Basé sur les données expérimentales, ce processus permet d'expliquer les concentrations d'HONO élevées rencontrées en milieu rural [Zhou et al., 2003]. Cependant, la fréquence de photolyse $J(\text{HNO}_{3(\text{ads})})$ observée par Zhou et al. (2003) est supérieure de deux ordres de grandeur aux photolyses de HNO_3 en phases aqueuse et gazeuse, ce qui reste encore inexpliqué. Ceci peut provenir d'un effet catalytique de la surface, et/ou d'une augmentation du rendement quantique de réaction.

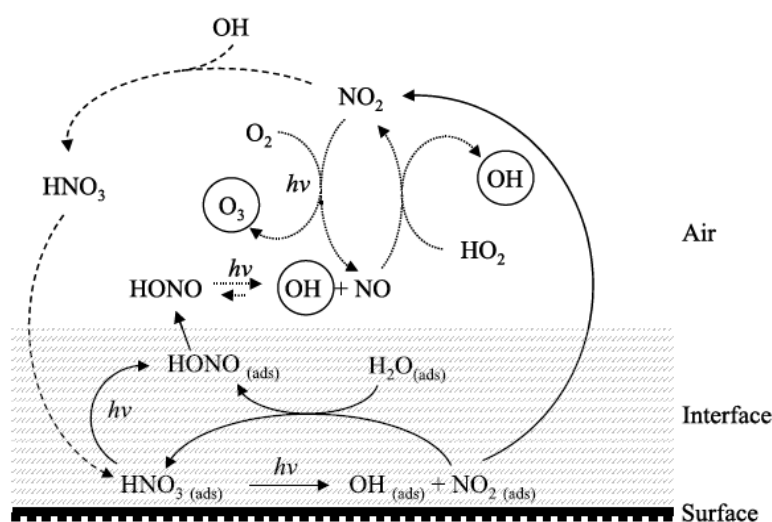


Figure 1.18 : Effet de la photolyse d' HNO_3 à la surface du sol sur la formation d'HONO

[Zhou et al., 2003]

Récemment, Su et al. (2011) ont illustré que les nitrites contenus dans le sol, qui sont formés à partir de processus biologiques de nitrification et de dénitrification, peuvent être une source d'HONO. La formation d'HONO se fait à partir de la réaction (R1.40) qui est réversible.



L'acide nitreux en solution ainsi formé se partitionne ensuite entre les phases gazeuse et aqueuse du sol. La vitesse de cette réaction dépend de plusieurs paramètres, dont le pH du sol, la concentration de nitrite dans le sol, la quantité d'eau dans le sol et la température du sol. La Figure 1.19 représente le mécanisme de formation d'HONO par les nitrites du sol. Les flèches rouges représentent les processus multiphasiques liant l'acide nitreux gazeux aux nitrites du sol. Les flèches vertes représentent des processus biologiques, les flèches orange représentent les réactions hétérogènes de formation d'HONO par la conversion de NO_2 ou HNO_3 et les flèches bleues représentent d'autres processus physico-chimiques du cycle de l'azote.

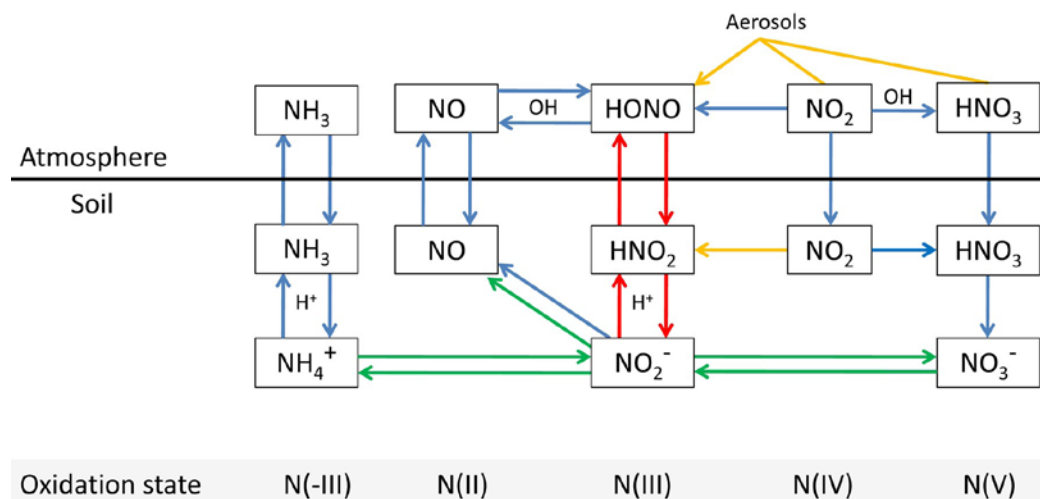


Figure 1.19 : Schéma de la formation d'HONO à partir des nitrites du sol [Su et al., 2011].

D'autres réactions hétérogènes et photo-dépendantes de formation d'HONO ont été observées. C'est le cas de la réduction du NO_2 en HONO sur des surfaces organiques, comme des acides humiques [Stemmler et al., 2006] ou des composés aromatiques [George et al., 2005]. En effet, Stemmler et al. (2006) trouvent que les sols ou autres surfaces contenant des acides humiques connaissent une photochimie organique de surface qui conduit à la formation d'espèces réductrices de surface qui peuvent réagir sélectivement avec NO_2 pour former HONO (voir Figure 1.20).

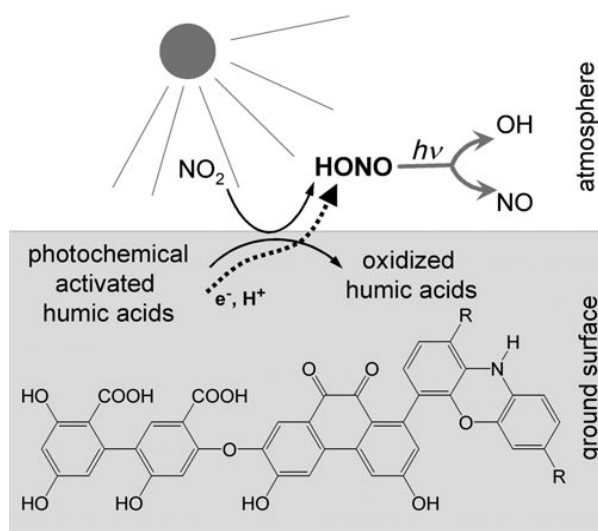


Figure 1.20 : Mécanisme simplifié pour la formation d'HONO par les réactions hétérogènes de NO_2 sur des surfaces organiques photosensibilisées [George et al., 2005 ; Stemmler et al., 2006 ; Kleffmann, 2007]

Les auteurs proposent ces réactions comme pouvant être la cause de la source non identifiée d'HONO et ainsi expliquer les fortes concentrations de ce dernier dans l'atmosphère diurne.

1.6.1.4 Réactions de photolyse

En plus des émissions directes, des réactions homogènes en phase gazeuse et des réactions hétérogènes, plusieurs réactions de photolyse ont été proposées comme sources potentielles d'HONO dans l'atmosphère. En effet, en plus de celle de l'acide nitrique adsorbé sur une surface, la photolyse de l'acide nitrique gazeux, à des longueurs d'onde supérieures à 290nm, a également été proposée comme pouvant être une source d'HONO dans l'atmosphère [Huber, 2004]. Cependant, considérant les faibles fréquences de photolyse observées pour l'acide nitrique en phase gazeuse (environ $7 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ [Finlayson-Pitts and Pitts, 2000]), cette réaction ne peut être qu'une source mineure d'HONO dans l'atmosphère.

Une étude récente [Bejan et al., 2006] a mis en évidence la photolyse de plusieurs ortho-nitrophénols comme source d'HONO. Pour des conditions urbaines, une production d'HONO à midi de 100 ppt.h^{-1} a été estimée par les auteurs. Cette source n'est donc pas négligeable comparée aux productions d'HONO observées dans l'atmosphère. Les auteurs proposent également comme possible sources d'HONO, les photolyses de nitro-aromatiques méthyl-substitués.

1.6.2 Puits de l'acide nitreux dans l'atmosphère

Contrairement à ces sources, les processus d'élimination d'HONO sont assez bien compris. Plusieurs processus de perte de l'acide nitreux existent dans l'atmosphère. En journée, la réaction de photolyse d'HONO (R1.18) est de loin le principal puits d'HONO.



Celle-ci se déroule pour des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 300 et 405nm (voir Figure 1.5). En considérant ce puits, le temps de vie d'HONO dans des conditions journalières typiques est de l'ordre de la vingtaine de minutes. Cette importante photolyse pilote la perte d'HONO et entraîne des concentrations d'HONO plus faibles durant le jour, et une accumulation pendant la nuit lorsque celle-ci n'est plus active. En effet, juste après le lever du soleil, les concentrations d'HONO typiquement décroissent rapidement dues aux effets combinés de sa photolyse et de la dilution verticale initiée par l'élévation de la couche limite (voir Figure 1.2).

La réaction (R1.41) d'OH avec HONO représente également un puits pour l'acide nitreux majoritairement en journée, lorsque les concentrations d'OH sont les plus élevées.



La constante de cette réaction à 298K est de $6,0 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Atkinson et al., 2004] et le puits d'HONO par cette réaction durant la journée est donc faible devant la photolyse de celui-ci. Les autres réactions d'HONO en phase gazeuse, *i.e.* auto-réaction ($\text{HONO} + \text{HONO}$) et la réaction avec HNO_3 sont négligeables sous les conditions troposphériques [Kleffmann, 2007]. Il est rapporté dans plusieurs études que l'auto-réaction $\text{HONO} + \text{HONO}$ pouvait également se produire de manière hétérogène sur des surfaces. Cependant, les taux de réactions déterminés dans ces études ne permettent pas une destruction significative d'HONO [Stutz et al., 2002].

Au cours de la nuit, le principal puits d'HONO est son dépôt sec sur le sol. La variation de concentration d'HONO due à ce processus dépend de la vitesse de dépôt d'HONO sur le sol (v_{HONO}) et est inversement proportionnelle à la hauteur de couche limite (H) (voir l'équation (1.5)):

$$\frac{d[HONO]}{dt} = \frac{v_{HONO} \cdot [HONO]}{H} \quad (1.5)$$

La valeur moyenne de la vitesse de dépôt d'HONO (v_{HONO}) varie entre 0,077 et 3 cm.s⁻¹ [Stutz et al., 2002] pour un sol recouvert d'herbe (voir Tab 1. 1).

	v_{HONO} (cm s ⁻¹) moyenne	gamme de v_{HONO} (cm s ⁻¹)
Harrison and Kitto [1994]		0 - 1.7
Harrison et al. [1996]	~2	0- 6
Spindler et al. [1999]	~3	0 - 4
Stutz et al. [2002]	0,077 ± 0.075	0 - 0.5

Tab 1. 1 : Vitesse de dépôt d'HONO sur des surfaces herbeuses [Stutz et al., 2002]

1.6.3 Conclusion sur la chimie de l'acide nitreux

L'acide nitreux est un composé important de la chimie troposphérique car il participe, par sa photolyse, à l'initiation du cycle d'oxydation radicalaire des composés organiques. Sa photolyse peut même représenter dans certaines conditions la principale source du radical hydroxyle, oxydant majeur de la troposphère. C'est notamment le cas le matin, lorsque les concentrations d'HONO sont élevées, dues à leur accumulation pendant la nuit, et lorsque les autres sources photolytiques d'OH sont encore trop faibles. Cette production d'OH lors des premières heures de la journée permet l'initiation et le développement de la photochimie diurne, qui conduit à la formation de polluants secondaires tels que l'O₃ ou les AOS.

Des études de terrain récentes ont également permis l'observation de fortes concentrations d'HONO pendant le reste de la journée démontrant que l'acide nitreux pouvait être une source importante d'OH également tout au long de la journée [Zhou et al., 2002 ; Ren et al., 2003a ; Acker et al., 2006 ; Kleffmann et al., 2006 ; Su et al., 2008 ; Elshorbany et al., 2009 ; Li et al., 2012]. Cependant, ces fortes concentrations ne peuvent être expliquées uniquement par sa source homogène, *i.e.* la réaction d'OH avec NO. En effet, l'état photostationnaire (PSS) d'HONO en considérant cette unique réaction source ne prédit des concentrations d'HONO que de quelques ppt en journée. Ceci ne peut être expliqué que par une importante source additionnelle journalière d'HONO, qui peut varier de 500 ppt.h⁻¹ à 2 ppb.h⁻¹ selon l'environnement (cf. Figure 1.21). De plus, cette production additionnelle d'HONO au cours

de la journée ne peut, la plupart du temps, pas être expliquée par les autres sources connues d'HONO comme son émission directe par le trafic automobile ou la dismutation hétérogène de NO₂ sur des surfaces (sol ou aérosols).

Pour expliquer cette source additionnelle d'HONO durant la journée, plusieurs réactions observées lors de campagnes de terrain ou d'études de laboratoire ont été avancées. Parmi les réactions ou mécanismes proposés comme sources potentielles d'HONO, certaines apparaissent comme plus probables que les autres. C'est le cas de la photolyse d'HNO₃ adsorbé à la surface du sol, la réaction de NO₂ sur des surfaces organiques photo-activées, la photolyse d'ortho-nitrophenols ou la formation d'HONO à partir des nitrites contenus dans le sol.

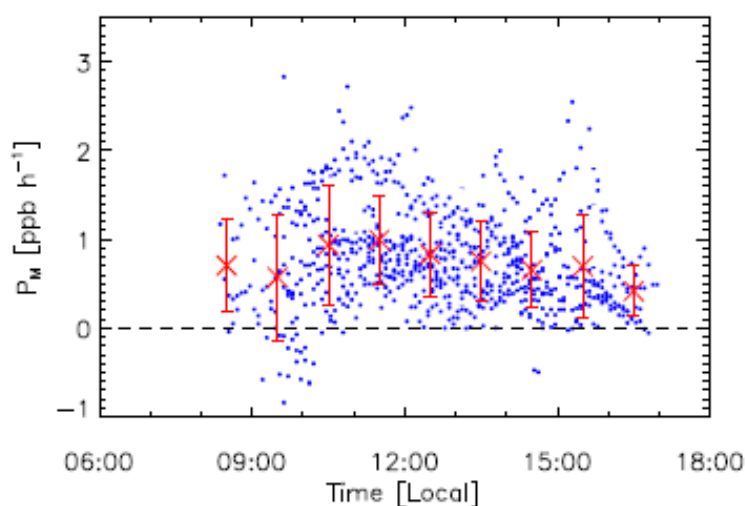


Figure 1.21 : Profil journalier moyen de la source additionnelle d'HONO calculé lors de la campagne PRIDE-PRD2006 [Li et al., 2012]. Les points bleus représentent l'ensemble des points calculés et moyennés toutes les 5min et les croix rouges représentent les moyennes horaires de ces calculs avec des barres d'erreurs correspondant aux incertitudes 1σ .

1.7 Objectifs de la thèse

1.7.1 Objectifs concernant la chimie radicalaire

La chimie des radicaux (OH+HO₂+RO₂) est le moteur de l'oxydation des composés organiques dans l'atmosphère et est donc d'une importance primordiale. De ce fait, de nombreuses études ont porté sur cette chimie. Celles-ci visaient à confronter l'état de nos

connaissances sur le réacteur chimique atmosphérique avec les observations réalisées dans divers environnements. L'état de nos connaissances était représenté par les mécanismes chimiques contenus dans les modèles. Ces études ont conduit à des conclusions et des résultats très différents, notamment selon les milieux où se déroulaient ces études.

Il est donc nécessaire de réaliser d'autres études, de même nature que celles présentées dans cette partie, dans diverses conditions. Ces nouvelles expériences pourront être confrontées avec l'état de nos connaissances sur la chimie atmosphérique gazeuse, afin de les enrichir et de lever ou diminuer les incertitudes inhérentes à celle-ci.

D'après l'ensemble de ces études, il en ressort que plusieurs questions demeurent. Ce travail de thèse se propose d'apporter des éléments de réponse à certaines d'entre elles:

- Quel est le bilan des sources et puits de radicaux dans divers environnements et à diverses saisons? Quelle est la capacité oxydante de l'atmosphère dans divers environnements et à diverses saisons ?
- Les connaissances contenues dans les mécanismes chimiques actuels permettent-elles de reproduire les concentrations de radicaux en milieu urbain et péri urbain ? En d'autres termes, ces connaissances sont-elles représentatives de la chimie gazeuse se déroulant dans les atmosphères urbaines et péri urbaines réelles ?
- Quel est l'impact des espèces secondaires sur l'estimation des concentrations de radicaux et sur leur bilan ?
- Quelle est l'importance de la perte des radicaux à la surface des aérosols dans le bilan des radicaux dans ce type d'environnement ?

1.7.2 Objectifs concernant la chimie de l'acide nitreux

L'acide nitreux est un composé clé dans l'initiation de la chimie radicalaire. En effet, sa photolyse représente souvent une source importante d'OH dans la troposphère. Il est donc probable que pour répondre aux questions listées ci-dessus implique d'étudier la chimie de l'acide nitreux et donc son propre bilan. En dépit de cela, de nombreuses incertitudes quant aux processus de formation de celui-ci demeurent et continuent de diviser la communauté scientifique. En effet, les fortes concentrations d'HONO observées lors de certaines campagnes en milieu de journée restent à l'heure actuelle inexplicables.

En considérant l'importance de la chimie de l'acide nitreux pour la chimie radicalaire troposphérique et la connaissance incomplète de celle-ci, il apparaît essentiel de l'étudier dans le cadre de cette thèse. Plusieurs objectifs, auxquels ce travail de thèse se propose d'apporter des éléments de réponse, peuvent ainsi être dressés :

- Documenter les niveaux d'acide nitreux rencontrés lors de campagnes de terrain menées dans divers environnements et à diverses périodes de l'année.
- Etudier la cohérence des niveaux diurnes d'HONO observés avec les sources et puits avérés d'HONO. En d'autres termes, vérifier ou infirmer l'existence d'une source diurne additionnelle d'HONO et ce dans divers environnements et à diverses périodes de l'année.
- Si nécessaire et si possible, quantifier cette source additionnelle en fonction des conditions expérimentées
- Confronter la ou les sources inconnues d'HONO, éventuellement, observées dans diverses conditions avec les mécanismes de formation d'HONO proposés dans la littérature.

1.7.3 Méthodologie pour répondre à ces questions

Afin de répondre à ces objectifs, il a été décidé de s'appuyer sur les données collectées lors de campagnes de terrain. Pour ce faire, j'ai pu participer à diverses campagnes qui se sont déroulées dans des environnements et des conditions variés. En effet, ce travail de thèse s'appuie sur trois campagnes de terrain :

- La campagne MEGAPOLI été, qui s'est déroulée sur un site suburbain de la région parisienne, à Palaiseau. Cette campagne s'est caractérisée par un temps plutôt nuageux et donc avec une photochimie assez faible bien que se déroulant en été. De plus, le vent provenait la majeure partie du temps du secteur Ouest amenant sur le site des masses d'air océaniques relativement « propres », avec donc des concentrations de polluants assez faibles.
- La campagne MEGAPOLI hiver qui s'est déroulée sur le même site que la campagne décrite précédemment mais cette fois en hiver. Cette campagne a été marquée par

quelques épisodes neigeux, une photochimie faible, des températures basses et des hauteurs de couche limite faibles pour des émissions accrues. En revanche, de plus fortes concentrations de polluants primaires (NO_x , CO) ont été mesurées au cours de cette campagne.

- La campagne CALNEX qui s'est déroulée en Mai-Juin dans le bassin de Los Angeles. Au contraire des campagnes précédentes, cette campagne s'est déroulée avec une météorologie plutôt ensoleillée et donc une photochimie plus intense. Des concentrations assez fortes de primaires mais également de secondaires ont ainsi été mesurées.

On voit donc que des conditions très contrastées ont été rencontrées au cours de ces campagnes ce qui constitue un atout pour répondre aux objectifs de cette thèse.

Chapitre 2 : Instrumentation et méthode analytique

Mon travail porte donc sur l'étude de la chimie radicalaire. Un moyen de réaliser ce type d'étude est de comparer les mesures de radicaux avec les concentrations de radicaux modélisées par des modèles 0D contraints par des mesures de composés à plus long temps de vie. Cette approche permet d'identifier les processus manquants ou mésestimés mais aussi la contribution relative des différentes voies d'initiation, de propagation et de terminaisons (cf. chapitre 1). Cette approche nécessite donc la construction d'une importante base de données sans laquelle la mesure des radicaux serait limitée. Le contenu d'une telle base de données dépend généralement de la chimie attendue. Néanmoins, certaines espèces sont mesurées de manière systématique : les précurseurs de radicaux (O_3 , HCHO, HONO, aldéhydes), les espèces permettant la propagation du cycle (NO_x , COV) et des espèces formées lors de processus de terminaisons (PAN...). Certains paramètres environnementaux sont également systématiquement mesurés comme la température, l'humidité relative ou les principales fréquences de photolyses ($J(O^1D)$, $J(NO_2)$). D'autres ne sont mesurés que s'ils ont été déterminés comme pertinents pour le questionnement scientifique de l'étude. La construction d'une telle base de données est également nécessaire pour d'autres aspects de ce travail comme par exemple l'étude de la chimie de l'acide nitreux.

Dans le cadre de ce travail un nombre important d'espèces et de paramètres environnementaux ont donc été mesurés, afin de répondre aux objectifs fixés dans le chapitre 1. Ces mesures ont été effectuées à partir de méthodes et techniques variées. Les différentes techniques et les différents instruments déployés au cours de ma thèse sont présentés dans ce chapitre, ainsi que les tests de validation effectués sur ces derniers. L'objectif est de présenter le potentiel mais aussi les limites de chacune de ces techniques et de permettre d'appréhender le sens des résultats qui en découleront.

2.1 Principes de mesures et tests effectués sur la mesure de composés gazeux d'intérêt atmosphériques

2.1.1 Mesure de l'ozone

2.1.1.1 Principe de la mesure de l'ozone

Il existe plusieurs techniques permettant la mesure de l'O₃ dans l'atmosphère. On peut citer par exemple :

- l'analyse par iodométrie en phase liquide qui consiste en l'oxydation de l'ion I⁻ en I₂ par l'ozone selon la réaction (R2.1). Le diiode ainsi formé est ensuite analysé par spectrométrie visible ou par dosage oxydo-réduction. Néanmoins, cette méthode n'est plus utilisée de nos jours en raison de nombreux artefacts.



- La chimiluminescence à l'acétylène selon la réaction (R2.2) au cours de laquelle une molécule d'ozonide (C₂H₄O₃) excitée est formée. Cette molécule en se désexcitant va émettre un photon. Le nombre de photons émis, qui est mesuré par photomultiplicateur, est proportionnel à la concentration d'ozone dans l'air prélevé.



- La spectroscopie UV qui repose sur le fait que l'ozone absorbe le rayonnement lumineux avec un maximum d'absorption à 253.7nm (voir Figure 1.5). Ce principe permet une mesure ponctuelle des concentrations ambiantes d'ozone via des analyseurs commerciaux ou une mesure intégrée sur de plus longues distances (de l'ordre du km) via des DOAS (differential optical absorption spectroscopy) [Morales et al., 2004].

Au cours de ma thèse, la méthode utilisée pour mesurer les concentrations d'ozone dans l'air ambiant était la spectroscopie UV. Pour cela, nous disposions de l'instrument commercial modèle 49C (Thermo Environment Instrument) qui repose sur cette méthode (cf. Figure 2.1).

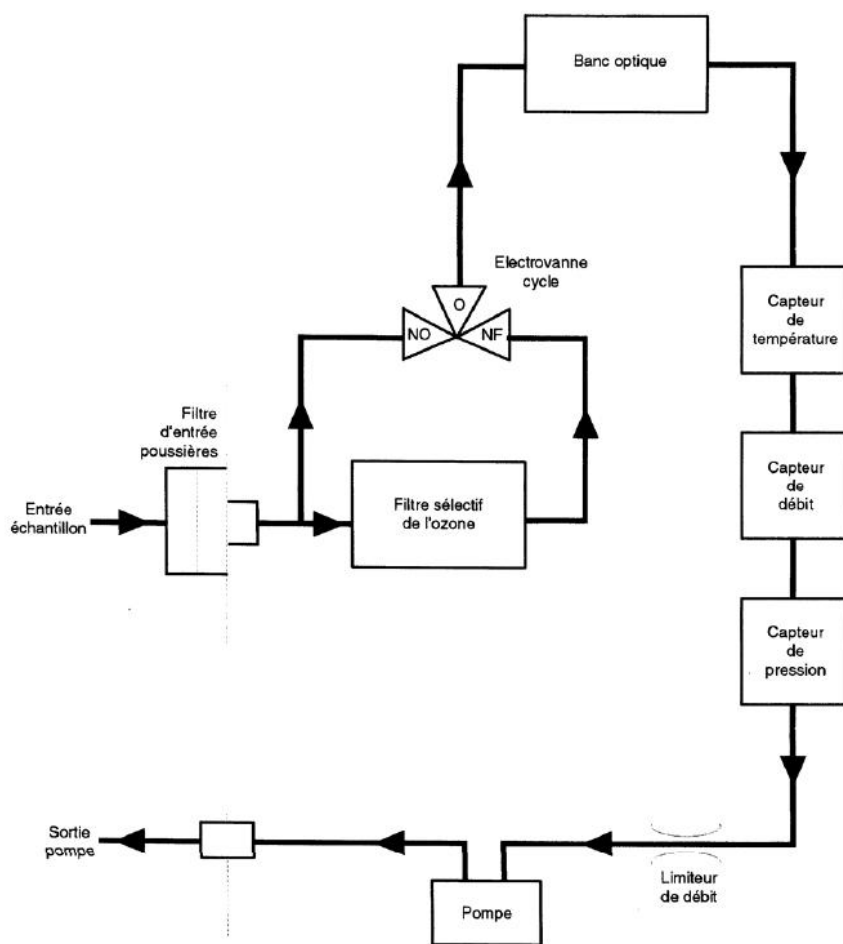


Figure 2.1 : Schéma de fonctionnement de l'analyseur d'ozone 49C (Thermo Env.)

L'air est prélevé en continu par une pompe régulée en débit. De manière alternée, l'air prélevé et l'air purifié par un filtre sélectif d'ozone traversent une chambre de mesure où un rayonnement monochromatique à 253.7nm est émis par une lampe à vapeur de mercure. L'atténuation de l'intensité du faisceau entre l'air purifié et l'air ambiant permet de déterminer grâce à la loi de Beer-Lambert la concentration d'ozone dans l'atmosphère. D'après le constructeur, cet analyseur a une limite de détection de 1 ppb et une précision de 1 ppb.

2.1.1.2 Tests et calibration effectués sur l'analyseur d'ozone

La calibration de l'analyseur d'ozone a été réalisée à partir d'un calibrateur commercial (ANSYCO, modèle 03-41 K) qui délivre une concentration d'ozone de 200 ppb. Ce calibrateur fonctionne à partir d'une lampe UV thermo-régulée à décharges. Cette calibration a été réalisée au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) en même

temps que la calibration d'un autre analyseur d'ozone du même modèle que le notre et étant également déployé au cours des campagnes MEGAPOLI (voir chapitre 3) au centre de Paris (au Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris dans le XIII^e arrondissement).

2.1.2 Mesure des Composés Organiques Volatils (COV)

Les COV sont des éléments clefs de la chimie troposphérique. Ils sont en relation avec les principales « sphères » concernées par les questions environnementales (santé, capacité oxydante, formation d'aérosol, climat) et entrent dans les divers processus physico-chimiques atmosphériques (oxydation en phase gazeuse et formation de l'ozone troposphérique et de composés oxydés ; formation et évolution de la phase particulaire et des nuages).

La diversité des COV rend leur mesure ardue. Cette diversité s'exprime de différente manière : diversité des fonctions chimiques (hydrocarbures, composés oxygénés, composés soufrés..), diversité des sources (biogéniques/anthropiques, primaires/secondaires), diversités des réactivités (temps de vie de quelques heures à plusieurs années) et finalement diversité des niveaux observés (du ppt au ppm).

Pour répondre au déficit que représente la mesure de composés si nombreux, complexes et variés, plusieurs techniques existent. Ces techniques se composent de deux catégories de mesures : les mesures « on line » et les mesures « off line ». Les mesures « on line » permettent une mesure en continu alors que les mesures « off line » nécessitent un prélèvement de l'air ambiant sur le terrain pour une analyse ultérieure en laboratoire.

2.1.2.1 Méthodes d'analyse « off line » des composés organiques volatils

Comme indiqué précédemment, les techniques de mesures « off line » des COV reposent sur leur prélèvement en amont de l'analyse. Cette étape de prélèvement peut se faire selon différentes techniques et avec différents supports.

En effet, il est par exemple possible de prélever l'air analyser de manière non spécifique dans divers contenant tels que des sacs en Teflon®, des ampoules en verre ou des conteneurs métalliques (type canisters) pour une analyse ultérieure au laboratoire. Ces techniques permettent de conserver l'ensemble des composés présents dans l'air mais nécessite que les concentrations des composés soient suffisamment élevées pour être détectées par la suite (supérieures à la limite de détection de la technique d'analyse utilisée).

D'autres techniques de prélèvement mises en œuvre ont pour objectif commun de pré-concentrer l'échantillon afin d'assurer une meilleure détection des espèces. La concentration des COV peut notamment se faire par absorption ou adsorption par passage d'un grand volume d'air au travers d'un support [Le Cloirec, 1998, Skov et al., 2001].

Dans le cas de l'absorption, le prélèvement consiste à piéger les composés par barbotage dans une solution appropriée ou sur des supports spécifiques. Ces supports sont constitués d'une phase inerte (Silice, alumine, polymères de silicone) sur laquelle est adsorbée ou greffée une phase liquide qui va servir, à piéger les molécules par réactions chimiques (dérivatisation).). Par exemple, cette technique avec une phase liquide de 2,4 dinitrophenylhydrazine (DNPH) est couramment utilisée pour les composés carbonylés légers (aldéhydes, cétones)

Dans le cas de l'adsorption, le prélèvement se fait sur adsorbants solides. Il existe plusieurs types d'adsorbants qui sont chacun plutôt spécifique d'une catégorie de composés. Pour analyser un air comportant des polluants de nature variable, il est donc nécessaire d'utiliser plusieurs cartouches avec des adsorbants différents ou bien un mélange d'adsorbants au sein d'une même cartouche.

Le piégeage des molécules sur le support solide met alors en jeu des phénomènes d'adsorption soit physique (physisorption), les forces attractives étant celles de Van der Waals, soit chimique (chimisorption), les forces attractives étant alors celles mises en jeu lors d'une réaction chimique. Dans le cas de la physisorption, on a une adsorption non sélective d'autant plus efficace que la température est abaissée, tandis que pour la chimisorption, l'adsorption est sélective. La restitution des composés adsorbés pour l'analyse peut se faire soit par extraction par solvant ou par extraction thermique selon le type d'adsorbant solide utilisé. Les performances du système (efficacité d'adsorption et de désorption) vont dépendre :

- de la nature et des propriétés physico-chimiques des composés étudiés : polarité, polarisabilité, volatilité, fonctionnalité, point d'ébullition,
- de la nature et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbant : polarité, fonctionnalité, porosité, surface spécifique, granulométrie, inertie chimique,
- de la température et de l'humidité relative du milieu,
- des conditions de prélèvements (débit et durée, concentration des composés).

Au cours des campagnes auxquelles j'ai participé durant la thèse, nous disposons de mesures de COV par prélèvement sur deux types de cartouches : un type de cartouche contenant un absorbant à base de 2,4-DNPH, et un type de cartouche contenant des adsorbants à base

d'adsorbants carbonés (noirs de carbone graphités (Carbopack B, Carbopack C). La durée de prélèvement pour les deux types de cartouches était de trois heures.

- Les cartouches DNPH ont ensuite été analysées par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) au laboratoire, après extraction par un solvant contenant de l'eau, de l'acétonitrile et du tétrahydrofurane, selon la technique décrite par [Detournay et al., 2011]. Ces cartouches de DNPH ont permis la mesure de 20 composés organiques volatils oxygénés (COVO : aldéhydes et cétones).

- Les cartouches de charbon actifs ont ensuite été analysées par chromatographie gazeuse avec détection par ionisation de flamme (GC-FID), après une désorption thermique, selon la technique décrite par [Detournay et al., 2011]. Les cartouches d'adsorbants carbonés ont permis la mesure de 20 hydrocarbures de 7 à 16 atomes de carbones. Les analyses de ces cartouches ont été réalisées après les campagnes MEGAPOLI (voir chapitre 3) à l'école des mines de Douai.

La limite de détection obtenue pour les mesures de COV réalisées avec ces deux types de cartouches était de 10 ppt avec une incertitude à 2σ de 25%.

2.1.2.2 Méthodes d'analyse « on line » des composés organiques volatils

Ces méthodes « on line » permettent l'échantillonnage et l'analyse en continu des concentrations de COV dans l'air. Plusieurs techniques « on line » existent pour la mesure des COV. Badjagbo et al. (2007) ont notamment réalisé une revue de ces techniques ainsi qu'une description des intercomparaisons de celles-ci. Parmi les techniques « on line » les plus utilisées, on peut notamment citer :

- Les PTR-MS (Proton Transfer Reaction – Mass Spectrometry) [Lindinger et al., 1998a ; Lindinger et al., 1998b] qui repose sur la détection par spectrométrie de masse des ions formés lors de la réaction (R2.3), où R représente un COV. Cette technique permet une mesure rapide d'un grand nombre de composés. Cependant, seule l'information de la masse des composés analysés est donnée. Ainsi les isomères et les composés de même masse ne peuvent être séparés par le PTR-MS.



- Les instruments utilisant la chromatographie en phase gazeuse avec divers détecteur : Détecteur à Ionisation de Flamme (FID), Spectrométrie de Masse (MS), Détecteur à Photo-Ionisation (PID)... La chromatographie gazeuse est une technique séparative qui permet de séparer les différents composés en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire de la colonne. L'échantillon est entraîné dans la colonne par un gaz vecteur, après échantillonnage sur un piège (cryogénique ou adsorbants solides) permettant une pré-concentration de l'échantillon.

Au cours de ce travail, un instrument « online » reposant sur la Chromatographie Gazeuse avec Détection par Ionisation de Flamme (GC-FID) a notamment été utilisé. Cet instrument est un analyseur commercial Airmovoc (Chromatotech) qui permet la mesure des COV de 3 à 9 atomes de Carbone. L'échantillonnage des composés se fait sur un piège, un tube en silice fondue de petit diamètre contenant trois adsorbants poreux : CARBOXEN®, CARBOPACK® et CARBOTRAP®. Les composés sont piégés par les différents adsorbants en fonction de leur affinité avec les différentes phases. Le piège est ensuite chauffé à 275°C pendant 180s pour désorber les composés qui sont dirigés vers la colonne par un gaz vecteur (H₂). La colonne chromatographique permet ensuite la séparation des différents composés selon leur affinité avec la phase stationnaire. La colonne est une colonne capillaire d'une longueur de 25 m et d'un diamètre interne de 0.32 mm, composée d'une phase stationnaire Al₂O₃/KCl. Les composés sont ensuite détectés par un détecteur à ionisation de flamme qui génère un signal électrique proportionnel au débit des composants de l'échantillon lors de leur élution de la colonne. Un cycle d'analyse complet (prélèvement et piégeage, séparation dans la colonne puis détection par le FID) dure 30 minutes. Durant ce cycle, le temps de prélèvement et de piégeage sur le piège froid se déroule durant les 10 premières minutes de celui-ci. Cet instrument permet donc d'obtenir un point toutes les demi-heures, mais qui n'est représentatif que des dix premières minutes de cette demi-heure.

Le FID utilise un mélange H₂/air pur comme combustible/comburant. Ce mélange est généré par un générateur d'hydrogène commercial, l'Hydroxychrom (Chromatotech) qui permet d'éviter l'utilisation de bouteille d'hydrogène dont la mise en œuvre peut être dangereuse. Ce générateur d'hydrogène repose sur une production d'H₂ par électrolyse de l'eau circulant à travers une membrane en polymère. L'hydrogène ainsi formé est utilisé à la fois comme combustible du FID mais aussi comme gaz vecteur du GC.

Au cours des campagnes, cet instrument a été calibré de manière hebdomadaire par des bouteilles étalon contenant un mélange connu de COV (bouteille NPL certifié contenant des composés allant de 3 à 10 atomes de carbone à 4 ppb). Cet étalonnage a permis à la fois d'identifier le temps de rétention des composés présents dans la bouteille et le facteur de réponse de l'appareil pour ces composés. Ceci a donc permis l'identification ainsi que la quantification des composés présents dans l'air échantillonné au cours des campagnes de terrain. La limite de détection de cette mesure dépend des composés mesurés et est comprise entre 50 et 100 ppt. L'incertitude de cette mesure est de 15% à 2σ .

2.1.3 Mesure des oxydes d'azote (NO_x)

2.1.3.1 Principe de mesures des oxydes d'azote

La technique la plus communément utilisée pour la mesure du monoxyde d'azote est la technique utilisant le principe de chimiluminescence à l'ozone. En effet, en réagissant avec l'ozone, le monoxyde d'azote produit du dioxyde d'azote excité. Ce dernier en se désexcitant va émettre un photon. Un photomultiplicateur transforme l'énergie lumineuse reçue en tension électrique. Cette tension électrique est proportionnelle au rapport de mélange du NO. Toutefois, une désexcitation du NO_2 produit par « quenching » est possible lorsque l'humidité relative est supérieure à 80%. Ceci peut entraîner une baisse significative du signal [Hutchinson et al., 1999 ; Gerboles et al., 2003 ; Hayden et al., 2003 ; Steinbacher et al., 2007].

Actuellement, la plupart des analyseurs de NO_2 disponibles dans le commerce, pour des mesures au sol, utilisent également la technique de chimiluminescence à l'ozone avec un four au molybdène chauffé à 300-400°C pour convertir le NO_2 en NO. Or, dans ce type de convertisseur, de nombreux composés (NO_3 , HNO_3 , N_2O_5 , PAN, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$, n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONO}_2$, n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONO}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$, HO_2NO_2 , HONO, NH_4 et RO_2NO_2) peuvent interférer de manière significative avec les mesures en contribuant au signal de NO_2 . Ces interférences conduisent ainsi à une surestimation de la mesure de NO_2 sous certaines conditions. Ces interférences peuvent être négligeables en milieu urbain où les NO_x sont dominants. Cependant, ces interférences peuvent entraîner d'importantes erreurs en milieu rural ou éloigné [Winer et al., 1974 ; Grosjean et Harrison, 1985 ; Fehsenfeld et al., 1987 ;

Williams et al., 1998 ; Steinbacher et al., 2007 ; Dunlea et al., 2007]. Ces études montrent que selon les mois et selon l'emplacement du site de mesure, seulement 43 à 83 % des concentrations de NO_2 , mesurées à l'aide d'analyseur utilisant un convertisseur au molybdène, peuvent être considérées comme étant réellement dues au NO_2 .

Pour s'affranchir de ces interférences, il existe des techniques de mesure directe du NO_2 . L'une d'elles utilise le principe de chimiluminescence au luminol. Elle fonctionne de la même manière que celle suivant le principe de chimiluminescence à l'ozone, sauf que cette fois, la réaction engendrant la production d'un produit excité, est la réaction entre le luminol, en phase liquide, et le NO_2 . Cette technique connaît toutefois quelques inconvénients. En effet, elle est sujette à de faibles interférences dues à l'ozone et au PAN. De plus, la réponse n'est pas linéaire à de faibles niveaux de NO_2 , et une correction est donc nécessaire [Schiff et al., 1986 ; Navas et al., 1997 ; Gaffney et al., 1998 ; Marley et al., 2004]. Des techniques spectroscopiques telles que la DOAS ou la CRDS permettent également une mesure des concentrations de NO_2 .

2.1.3.2 L'analyseur AC31M (Environnement SA)

Au cours de ma thèse, j'ai utilisé l'analyseur AC31M (schéma en Figure 2.2) pour la mesure des NO_x . L'AC31M est un analyseur commercial de monoxyde et de dioxyde d'azote. Il utilise le principe de chimiluminescence de l'oxyde d'azote (NO) en présence d'ozone. Le dioxyde d'azote est converti en NO sur une surface de molybdène chauffée à 320°C. Ainsi, l'appareil possède deux voies : une mesurant la concentration de NO et l'autre mesurant la somme du NO et du NO_2 . La concentration de NO_2 est alors trouvée en retranchant la concentration trouvée dans la première voie à celle trouvée dans la deuxième voie. La limite de détection de cet appareil est de l'ordre de 0.35 ppb d'après le constructeur et une incertitude de 5%.

Au cours des campagnes, l'analyseur AC31M a été calibré de manière hebdomadaire en utilisant une bouteille standard de NO à 200 ppb avec un mélange NO/Air. Avant la campagne MEGAPOLI été, cet analyseur a été calibré en utilisant cette même bouteille ainsi qu'un dispositif de dilution dans l'air pur afin de générer différentes concentrations de NO et ainsi réaliser un étalonnage multipoints (0-40 ppb). L'AC31M a également été envoyé avant la campagne MEGAPOLI hiver à AIRPARIF (Association de Surveillance de la Qualité de

l'Air de la région parisienne), qui dispose d'un dispositif certifié de calibration de NO_x , afin d'être étalonné.

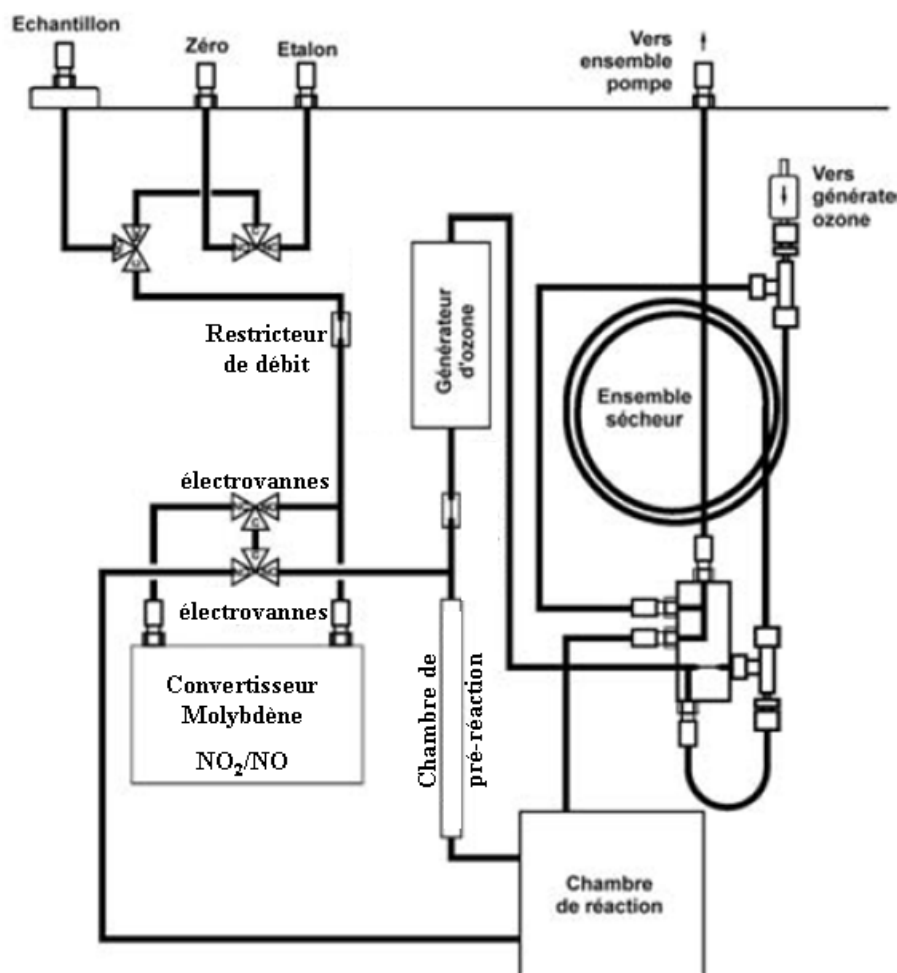


Figure 2.2 : Schéma général de principe de l'analyseur AC31M (Environnement SA)

2.1.3.3 L'analyseur NO_xTO_y (MetAIR)

Le NO_xTO_y est un appareil commercial fonctionnant sur le principe de chimiluminescence du dioxyde d'azote avec le luminol [Hasel et al., 2005]. Le luminol ou 3-aminophtalhydrazine, est une solution aqueuse basique qui réagit avec NO_2 pour donner un complexe sous forme excitée ; au cours de la désexcitation, le complexe formé émet un photon. Les photons émis sont ensuite recueillis par un photomultiplicateur. Le nombre de photons comptabilisés par les photomultiplicateurs, est converti en fréquence (Hz ou coup par seconde) par un système d'acquisition de données.

Il est possible avec ce même instrument de mesurer d'autres molécules dans d'autres voies au moyen de conversion successive. En effet, le NO_xTO_y permet en théorie la mesure du NO_2 , du NO , des NO_y , de HNO_3 et du PAN. Un schéma de cet instrument est présenté en Figure 2.3.

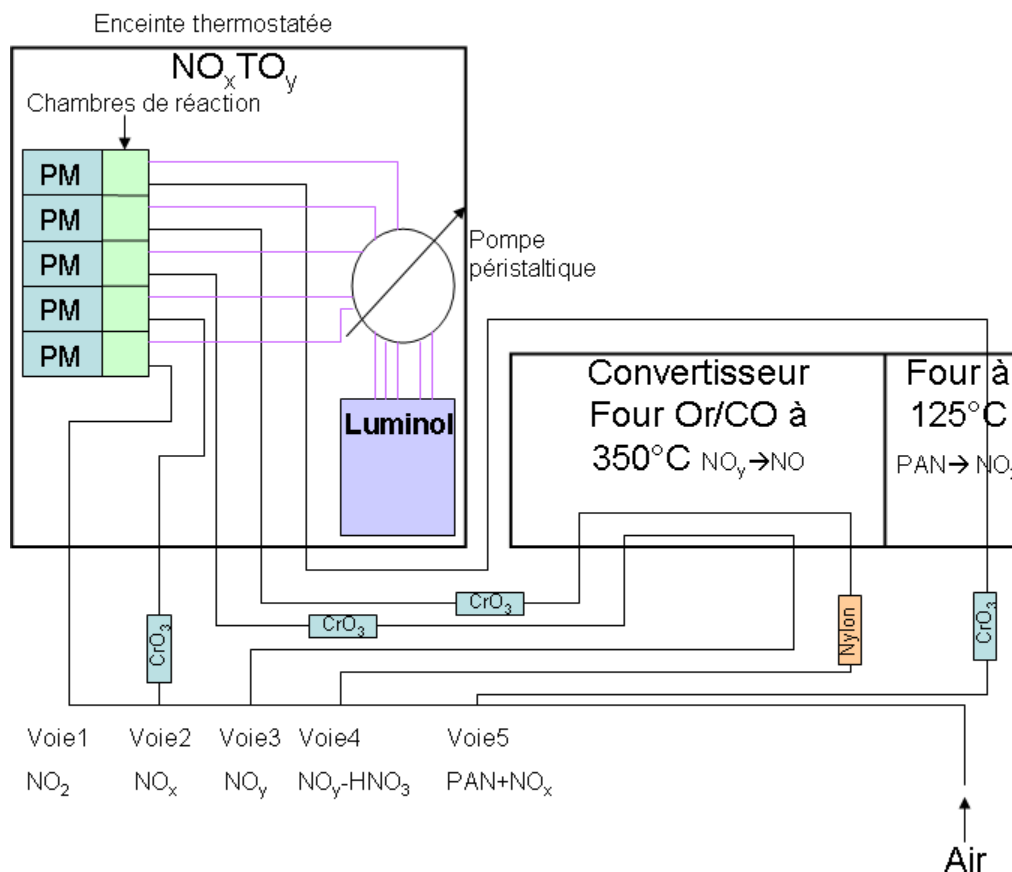


Figure 2.3 : Schéma de principe de l'instrument NO_xTO_y (PM : PhotoMultiplicateur)

Les processus de conversion permettant la mesure de ces composés sont expliqués dans la Figure 2.4 :

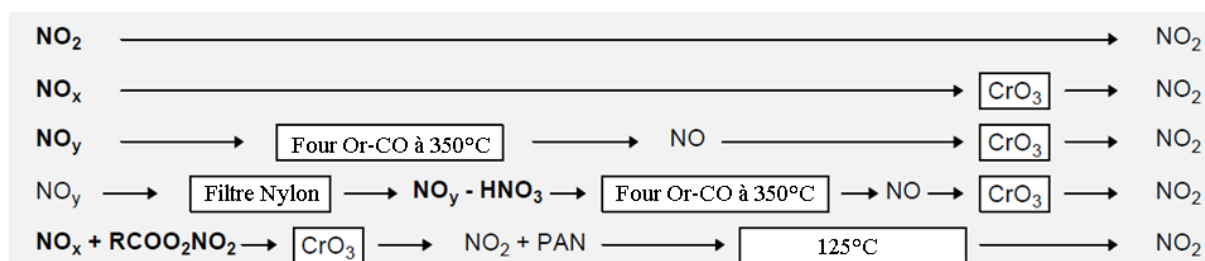


Figure 2.4 : Schéma de caractérisation des voies du NO_xTO_y

La première voie permet la mesure directe du NO_2 . La mesure du NO se fait par conversion de celui-ci en NO_2 à l'aide d'un convertisseur au CrO_3 . La voie 2 mesure donc la somme du NO et du NO_2 . Pour avoir la mesure du NO , il faut retrancher la concentration en voie 1 à la concentration en voie 2. Les NO_y sont convertis en NO via un four Or-CO à 350°C , puis le NO formé est converti en NO_2 par le CrO_3 . On obtient ainsi la concentration de NO_y en voie 3. En voie 4 est rajouté un filtre en nylon piégeant le HNO_3 . On obtient ainsi la concentration de NO_y sans le HNO_3 . Pour avoir la concentration de HNO_3 , il faut donc retrancher la concentration en voie 4 à la concentration en voie 3. En voie 5, l'air passe d'abord par un convertisseur CrO_3 qui converti le NO en NO_2 . Puis le PAN est décomposé en NO_2 à 125°C . On obtient alors la concentration du PAN et des NO_x . Pour connaître la concentration du PAN, il faut donc retrancher la concentration en voie 2 à la concentration en voie 5.

Un certain nombre de tests sur l'analyseur NO_xTO_y ont été mené, notamment en testant les efficacités de conversion des convertisseurs CrO_3 et du four Or-CO pour la conversion des NO_y . Au cours de ces tests, j'ai montré l'inefficacité de ce dernier avec des pourcentages de conversions inférieurs à 50%, et une inefficacité complète (0% de conversion) pour la voie 4 et ce même après nettoyage des différentes voies [Michoud, 2009]. Il a donc été décidé que pendant les campagnes MEGAPOLI, seul la voie 1 pour la mesure du NO_2 serait utilisée. Cet analyseur a également été calibré avant et après chaque campagne à partir d'une bouteille de 200 ppb de NO_2 dans l'air et un système de dilution dans l'air pur pour réaliser des étalonnages multipoints (0 à 40 ppb de NO_2). Les concentrations de NO_2 de telles bouteilles étant instables, cette bouteille a été envoyée à AIRPARIF avant la campagne MEGAPOLI hiver pour être certifiée à nouveau. Ces étalonnages s'avèrent être non linéaires pour les basses concentrations (<2 ppb) et une correction est donc nécessaire lorsque les concentrations de NO_2 sont faibles.

Comme indiqué dans la section 2.1.3.1, la technique de chimiluminescence au luminol connaît une interférence à l'ozone. Celle-ci peut entraîner d'importantes erreurs dans des milieux où la concentration de NO_x est faible. Il est donc nécessaire d'estimer cette interférence pour chaque voie de l'appareil.

Pour quantifier cette interférence, un générateur d'ozone a été utilisé. Celui-ci fonctionne en photodissociant l'oxygène de l'air à l'aide d'une lampe UV. L'ozone est généré à différentes concentrations (entre 5 et 50 ppb) en faisant varier l'intensité de la lampe. Les concentrations d'ozone générées sont mesurées à l'aide d'un analyseur d'ozone (modèle 49C de Thermo Environmental).

Afin de s'assurer que ce signal était bien dû à l'ozone et non au NO_2 de l'air, une cartouche de Purafil (Dénoxifiant) a été placée en aval du générateur d'ozone. De plus, la concentration de NO_x a été mesurée en sortie du générateur pour chacun de ces points par l'AC31M. Les concentrations de NO_x étaient aux alentours de 0.2 ppb pour chacun des points. Cette valeur est inférieure à la limite de détection de l'AC31M. On peut donc conclure que le signal obtenu par le NO_xTO_y était bien dû uniquement à l'ozone lors de ce test. Les résultats de ce test sont présentés dans la Figure 2.5 pour la première voie de l'instrument. Le même test a été réalisé pour les autres voies. Bien qu'ayant des facteurs de réponses différents en raison de sensibilités différentes des divers photomultiplicateurs, les mêmes conclusions peuvent être effectuées.

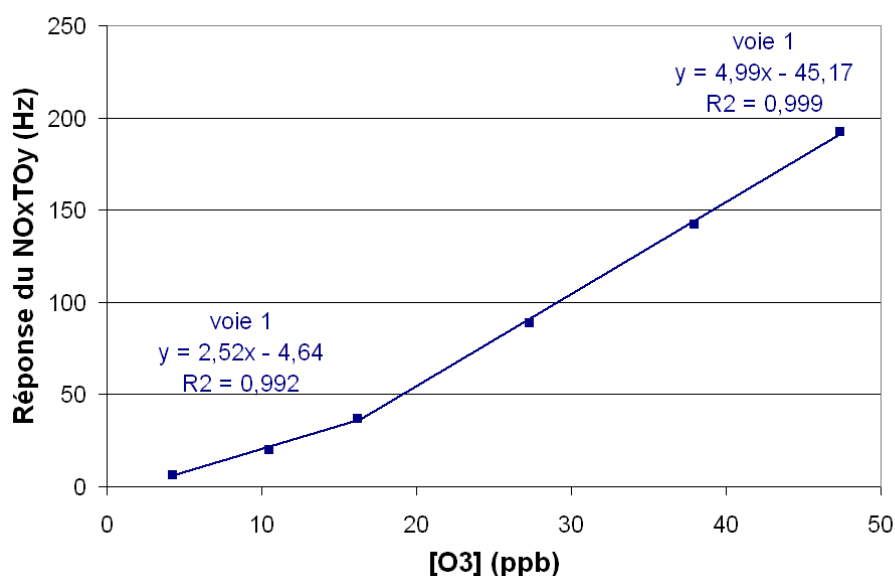


Figure 2.5 : Estimation de l'interférence à l'ozone de la voie 1 du NO_xTO_y

Ce graphique présente la réponse de la première voie du NO_xTO_y en hertz en fonction de la concentration d'ozone en ppb. Ce graphique indique que la réponse du NO_xTO_y à l'ozone n'est pas linéaire. Pour caractériser cette réponse en fonction de la concentration d'ozone, nous avons appliqué deux régressions linéaires distinctes : une pour les concentrations inférieures à 15 ppb (équation de gauche) et une pour les concentrations supérieures à 15 ppb (équation de droite).

Ces régressions sont satisfaisantes ($R^2 > 99\%$). On remarque que ces tests ont été menés pour des concentrations d'ozone allant de 5 à 50 ppb. Lors des campagnes été et hiver de MEGAPOLI, les concentrations d'ozone étaient relativement faibles (inférieur à 60pp la plupart du temps) à l'exception des premiers jours de la campagne été où l' O_3 a atteint des

concentrations d'une centaine de ppb environ. De manière générale, ces tests ont donc été suffisants pour corriger de manière fiable les concentrations de NO_2 obtenues par le NO_xTO_y . Les données des premiers jours de la campagne été où les concentrations d'ozone ont largement dépassé les 50 ppb, n'ont pas été exploitées au cours de cette étude en raison de l'absence de données d'HONO et d'OH pour ces jours. La possible mésestimation de l'interférence de l'appareil pour de fortes concentrations d'ozone est donc sans conséquence pour la suite.

2.1.4 Mesure du Nitrate de Peroxy Acétyl (PAN)



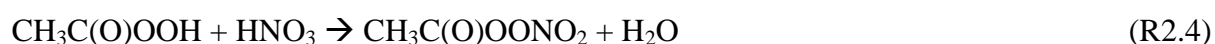
Figure 2.6 : Photo du GC-PAN (MetCon)

Le PAN est souvent mesuré par chromatographie gazeuse couplée à la détection par capture d'électron (GC-ECD). Une fois automatisée, cette technique est répétable et sensible permettant la mesure du PAN à des niveaux de l'ordre du ppt. Cependant, d'autres gaz (O_2 , H_2O et les fréons) induisent un signal avec cette technique et agissent donc comme interférences. Ceci entraîne la nécessité d'un allongement de la résolution temporelle pour un point de mesure. En général, on obtient une mesure moyennée toutes les 15 à 30 minutes [Marley et al., 2004 ; Gaffney et al., 1998].

Le chromatographe utilisé au cours de ma thèse est un analyseur commercialisé par Météorologie Consult (MetCon). Il se compose d'une colonne capillaire et d'une pré-colonne dont les températures sont régulées à une température inférieure à la température ambiante par un four à élément Peltier. Le gaz vecteur utilisé est un mélange Ar/CH_4 (90/10%). La détection est réalisée par un détecteur à capture d'électron (GIRDEL). Le principe de cette détection est le suivant : des électrons sont émis par une source radioactive de rayonnement bêta (Nickel 63) et traversent le gaz. Lorsqu'ils rencontrent une molécule de gaz, ils peuvent

être capturés, ce qui fait varier l'intensité du courant d'électrons, cette intensité étant mesurée en continu. La diminution du flux d'électrons détecté permet ensuite la quantification de la concentration de PAN présent dans l'air. Cet instrument (GC-PAN) permet ainsi la mesure du PAN ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$) toutes les 15 minutes.

Afin de quantifier de manière fiable les concentrations de PAN rencontrées au cours des différentes campagnes de terrains auxquelles j'ai participé, il a été nécessaire de réaliser un étalonnage du GC-PAN. Pour ce faire, du PAN a été synthétisé en laboratoire selon la méthode de Nielsen et al. (1982) [Colin, 1997]. Cette méthode repose sur la réaction de l'acide péraétique avec l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique (R2.4).



Dans un premier temps, l'acide péraétique est préparé en faisant réagir dans un ballon tricol de 100mL, 55mL d'anhydride acétique avec 10mL d' H_2O_2 en milieu acide (ajout d' H_2SO_4). Cette réaction est très exothermique et doit être régulée en température (10-15°C), grâce à un cristalliseur plein de glace. L'addition des différents réactifs se fait goutte à goutte pour éviter une trop forte montée en température. Cette étape peut ainsi durer de 1h à 1h30.

Dans un deuxième temps, la synthèse du PAN elle-même est réalisée par ajout de 5mL de la solution d'acide péraétique dans un ballon tricol de 100mL contenant un solvant organique (50mL de tridécane). De l'acide sulfurique est ensuite ajouté. L'acide nitrique (1mL), réagissant avec l'acide péraétique pour former le PAN, est ensuite ajouté à raison d'une goutte par minute.

Le tout est ensuite transvasé dans une ampoule à décanter contenant 50mL d'eau distillée glacée. Après agitation et décantation, la phase aqueuse est soutirée afin d'éliminer les acides contenus dans la phase organique. Cette opération est conduite deux fois. La phase organique est ensuite séchée à l'aide de sulfate de magnésium, puis filtrée avant d'être conservée au congélateur entre -20 et -25°C. Le PAN obtenu peut être ainsi conservé pendant plusieurs mois [Colin, 1997].

Le PAN synthétisé a ensuite été introduit dans la chambre de simulation CESAM (Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique), décrite en détail dans [Wang et al., 2011]. Le PAN ainsi injecté a été mesuré simultanément par le spectromètre Infra-Rouge à Transformé de Fourier (IRTF) et le GCPAN. Une dilution à $20\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ a ensuite été imposée afin de réaliser un étalonnage à différentes gammes de concentrations (voir Figure 2.7).

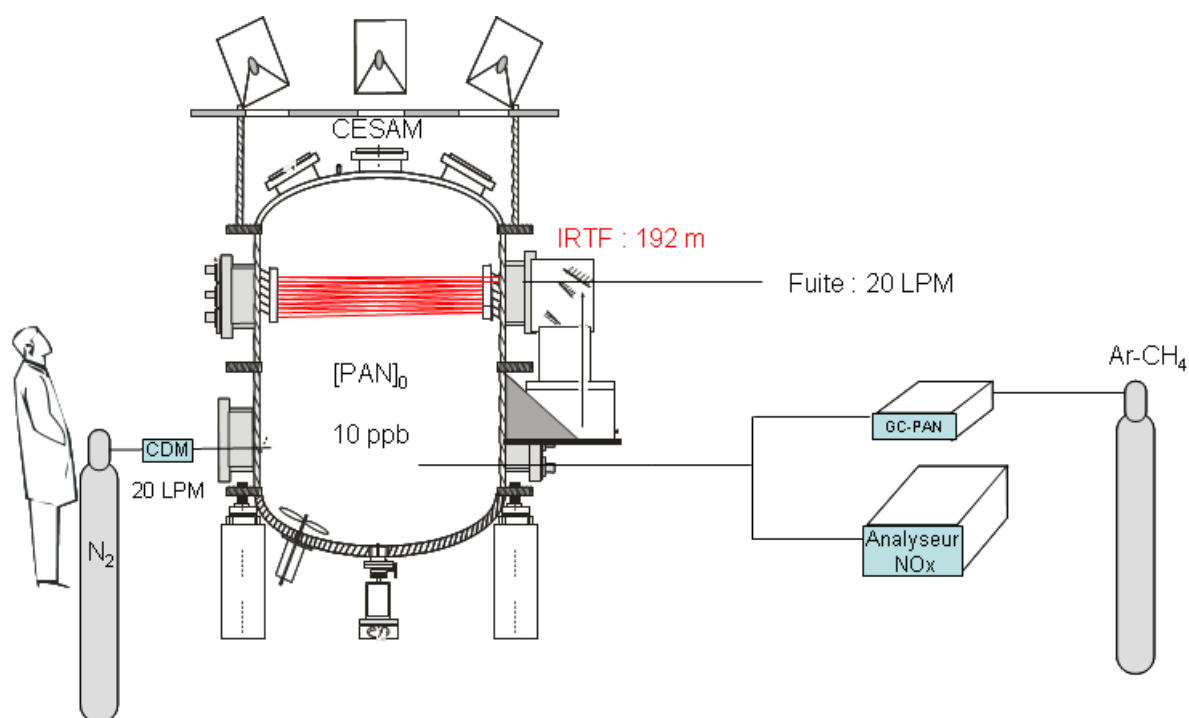


Figure 2.7 : Schéma simplifié de la calibration du GC-PAN

L'IRTF étant une technique de mesure absolue, il a été possible de tracer à partir de cette expérience une droite d'étalonnage pour le GC-PAN. Cette droite d'étalonnage est présentée en Figure 2.8.

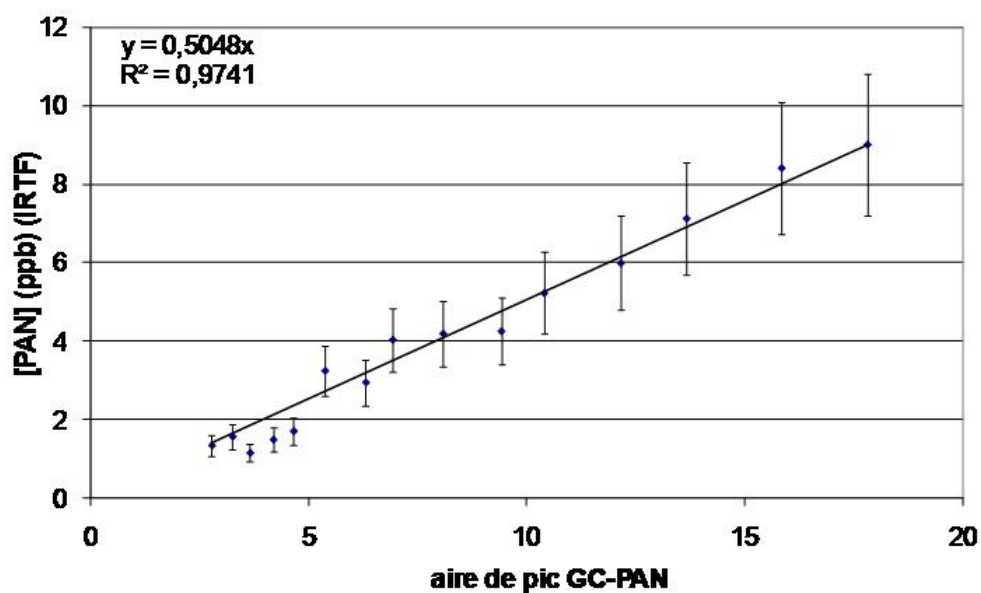


Figure 2.8 : droite d'étalonnage du GC-PAN

Compte tenu des faibles concentrations présentes dans la chambre, les mesures réalisées par l'IRTF étaient proches de la limite de détection de l'instrument. C'est pourquoi des incertitudes élevées (15 à 20%) sont obtenues pour cet étalonnage. Néanmoins, la droite d'étalonnage obtenue est satisfaisante (R^2 d'environ 0.97) et nous permet d'obtenir un facteur de réponse pour le GC-PAN qui sera utilisé pour les campagnes de terrains lors desquelles l'instrument a été déployé.

2.1.5 Mesure du Formaldéhyde (HCHO)

2.1.5.1 Principe de mesure du Formaldéhyde

Un grand nombre de techniques a été développé pour la mesure du formaldéhyde [Hak et al., 2005 ; Wisthaler et al., 2007], dont : (i) des méthodes spectroscopiques in-situ comme des spectromètres Infra-Rouge à Transformé de Fourier (IRTF), des DOAS (Differential Optical Absorption Spectrometry), des TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectrometry) ; (ii) des méthodes de dérivation avec analyse par chromatographie, comme la dérivation par la 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) suivie par une analyse par chromatographie gazeuse (GC) ou par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) ; (iii) des techniques fluorimétriques basées sur la réaction de Hantzsch qui repose sur la réaction du formaldéhyde avec l'acétylacétone [Kelly et Fortune, 1994], (iv) des méthodes d'ionisation chimique online comme les PTR-MS (Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry).

Au cours des différentes campagnes auxquelles j'ai participé, deux techniques « off line » basées sur la dérivation du formaldéhyde par la DNPH ont été utilisées. Une technique basée sur l'échantillonnage et la dérivation de HCHO par une solution liquide de DNPH circulant dans un serpentin (instrument AMOVOC) et des prélèvements sur cartouches de DNPH avec une durée de prélèvement de 3h. Ces deux techniques étant des techniques « off line », les échantillons liquides ou sur cartouches ont dû ensuite être analysés en laboratoire. Pour ces deux échantillons, l'analyse en laboratoire a été faite par HPLC.

L'instrument AMOVOC est un instrument développé au LISA qui est constitué de deux parties distinctes : une partie dédiée au prélèvement des COV sur cartouches adsorbantes [Bechara et al., 2008] (à gauche dans la Figure 2.9) et une autre partie pour piéger le

formaldéhyde dans une solution de DNPH circulant dans un serpentin (à droite dans la Figure 2.9). Pour la partie formaldéhyde, l'air est pompé à un débit de $2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

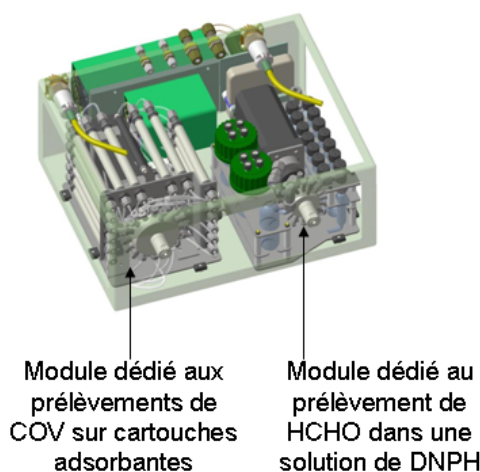


Figure 2.9 : Vue de l'instrument AMOVOC pour la mesure des COV et du HCHO

Le formaldéhyde présent dans l'air prélevé est solubilisé lors du passage dans le serpentin par équilibre entre la phase aqueuse et la phase gazeuse. La solution de DNPH circule dans le serpentin à un débit de $0.3\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, entraînée par une pompe péristaltique, en formant un film de solution sur les parois du serpentin (flux laminaire). La circulation de l'air et de la solution dérivatisante se fait en co-courant. La solution contenant l'hydrazone du formaldéhyde piégé est ensuite récupérée dans des flacons en sortie de serpentin. Une vanne multivoies permet de réaliser plusieurs prélèvements (maximum 15) à la suite ou de manière discontinue (voir Figure 2.10). L'efficacité de piégeage du formaldéhyde par cette technique a été déterminée lors d'un stage de master à une valeur de 84% [Kerdouci, 2008].

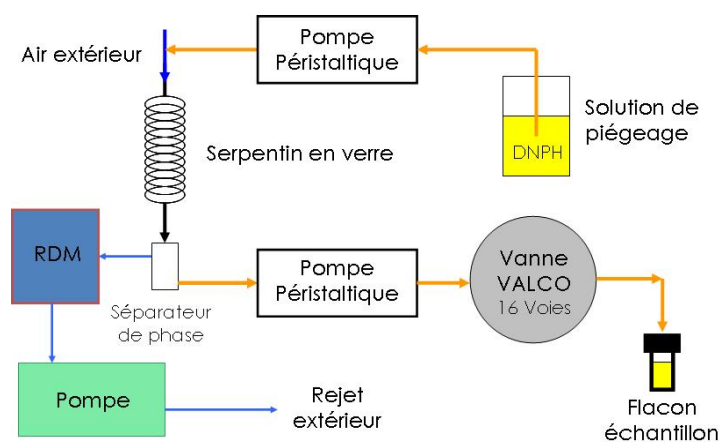


Figure 2.10 : Schéma de la partie HCHO d'AMOVOC

2.1.5.2 Tests effectués sur les techniques de mesures du formaldéhyde

Bien que la partie dédiée au prélèvement des COV sur cartouches adsorbantes de l'AMOVOC ait été validée et ait fait l'objet d'une publication [Bechara et al., 2008], aucun test de validation n'avait été conduit sur la partie formaldéhyde. Au cours de ce travail, compte tenu du rôle important des composés carbonylés en tant qu'initiateur des chaînes radicalaires et en tant que sous-produit de celles-ci, il était important de chercher à valider cette partie de l'instrument. Celle-ci était notamment déployée au cours des campagnes MEGAPOLI pour la mesure du formaldéhyde sur deux sites au sol (SIRTA et LHVP) et lors des mesures aéroportées en été. Des intercomparaisons entre AMOVOC et d'autres techniques de mesure du HCHO ont donc été réalisées.

Dans un premier temps, les trois analyseurs AMOVOC ont été connectés simultanément à la chambre de simulation CESAM ainsi qu'un système de prélèvement sur cartouches DNPH et un spectromètre IRTF. Une « forte » concentration de formaldéhyde (environ 60 ppb) a ensuite été injectée dans la chambre tandis qu'une dilution via une fuite en plus de l'introduction d'azote à un débit constant de 20 L.min⁻¹ était imposée. Pour descendre à des gammes de concentrations représentatives des niveaux atmosphériques, cette expérience a été conduite pendant plus de 24h. J'ai ensuite introduit de l'eau dans la chambre afin d'étudier l'influence de l'humidité relative sur la mesure du formaldéhyde. Le schéma de cette expérience est présenté en Figure 2.11

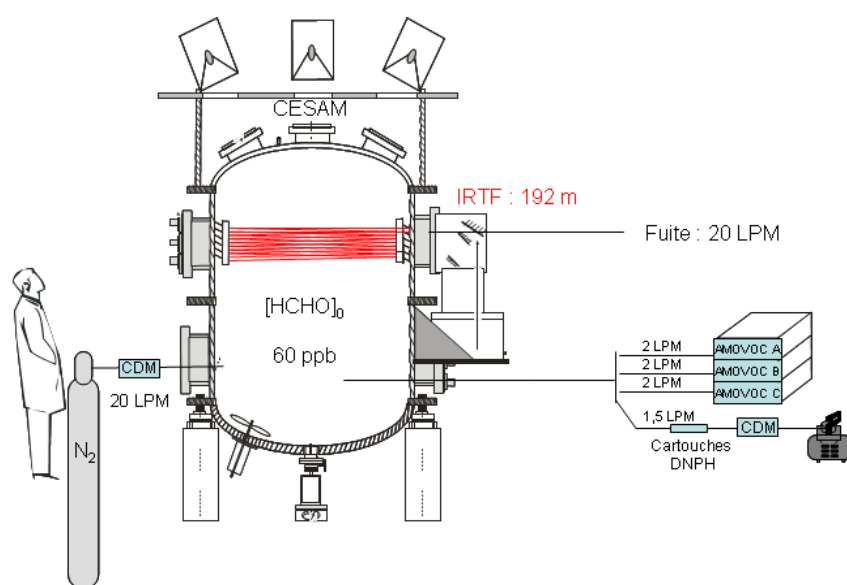


Figure 2.11 : Schéma de l'intercomparaison de la mesure du formaldéhyde du 12/10/2011

Les résultats obtenus au cours de cette expérience sont présentés en Figure 2.12 :

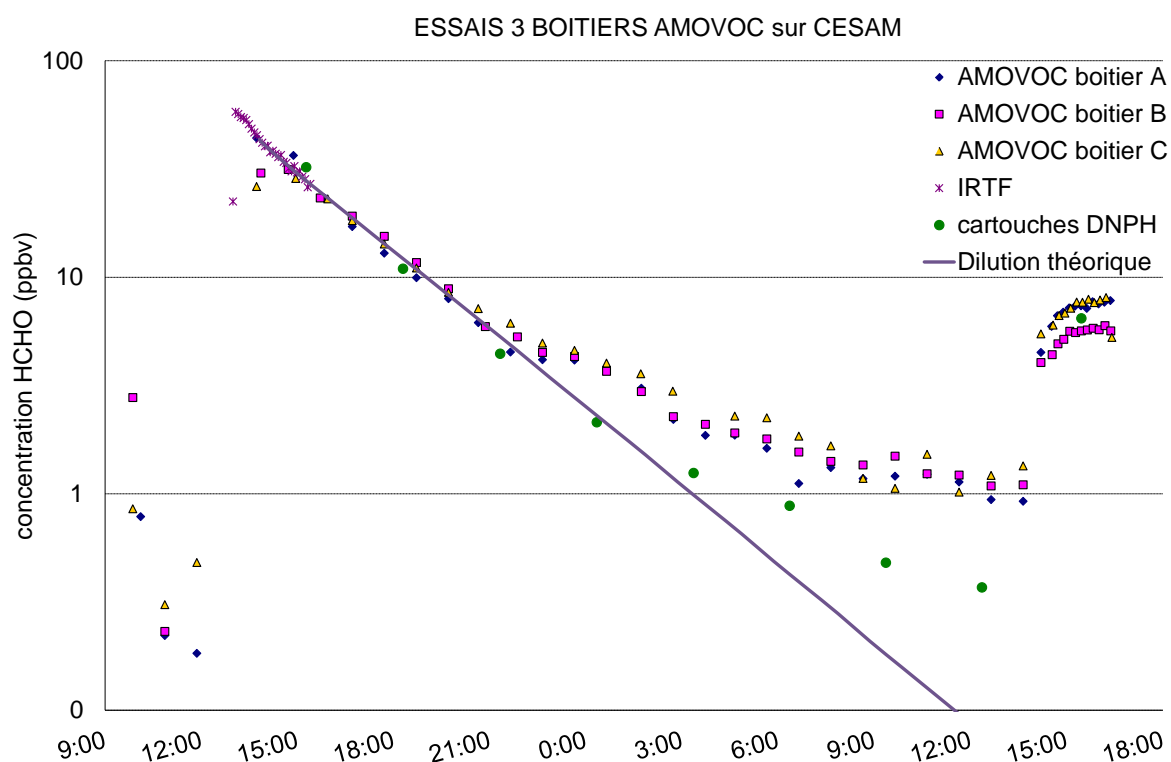


Figure 2.12 : Résultats de l'intercomparaison de la mesure du formaldéhyde du 12/10/2010

Dans ce graphique sont présentées les concentrations de formaldéhyde mesurées par l'IRTF (croix violettes), les trois boîtiers AMOVOC (losanges bleus, carrés roses, triangle oranges) ainsi que par les cartouches DNPH (ronds verts, analysées à l'école des mines de Douai pour se placer dans les mêmes conditions d'analyses que pendant MEGAPOLI). En trait plein violet, est représentée la concentration de formaldéhyde théorique calculée à partir de la concentration de formaldéhyde introduite initialement dans la chambre et de la dilution. Ce calcul a été réalisé afin de pallier l'absence de mesure IRTF, qui est notre mesure de référence, pour les concentrations basses (à cause d'une faible limite de détection de l'IRTF – 3 ppb). On remarque que les concentrations mesurées par les boîtiers AMOVOC, l'IRTF et les cartouches sont en assez bon accord pour des concentrations élevées de HCHO ($[HCHO] > 5$ ppb), avec toutefois une variabilité inter-AMOVOC assez élevée (de l'ordre de 2 à 3 ppb) qui dénote une incertitude élevée de ces instruments. En revanche, lorsque les concentrations de HCHO diminuent en dessous de 5 ppb, la concentration théorique de formaldéhyde est en accord avec les concentrations mesurées par les cartouches, alors qu'une surestimation des

boîtiers AMOVOC est observée, faisant penser à une concentration résiduelle de HCHO pour ces analyseurs. Nous expliquons cette surestimation par une contamination des tubulures internes des trois analyseurs en raison des concentrations initiales de formaldéhyde trop élevées.

A la fin de l'expérience, nous avons introduit de l'eau dans CESAM afin de tester l'effet de l'humidité relative sur la mesure du formaldéhyde. Après l'ajout d'eau, on observe une nette augmentation des concentrations de formaldéhyde mesurées par les trois AMOVOC et les cartouches DNPH. Le fait que cette augmentation soit vue par les deux techniques nous fait penser que celle-ci n'est pas due à une interférence de la mesure. Cette augmentation ne peut cependant pas être expliquée par une chimie au sein de la chambre. Plusieurs hypothèses sont envisagées pour expliquer cette augmentation : une contamination de l'eau introduite ou de la verrerie utilisée, ou un relargage des parois de la chambre en milieu humide. De plus il s'avère que les concentrations de formaldéhyde observées par les trois analyseurs AMOVOC sont corrélées avec l'Humidité Relative. Ceci exclu donc la possibilité d'un relargage lent de formaldéhyde par les parois. L'éventualité d'un relargage rapide des parois étant peu probable, nous penchons pour l'hypothèse d'une contamination de l'eau ou de la verrerie utilisée.

Suite à cette première intercomparaison, plusieurs problèmes expérimentaux ont été observés :

- L'introduction de trop fortes concentrations de formaldéhyde initiales, nécessité par la limite de détection élevée de l'IRTF, engendre une probable contamination interne aux analyseurs AMOVOC.
- Le manque d'une technique de mesure avec une limite de détection de HCHO plus faible rend l'intercomparaison difficile.

Afin de pallier à ces problèmes rencontrés, il a donc été décidé de reproduire une expérience d'intercomparaison avec un mode opératoire différent et l'ajout d'une quatrième technique de mesure (l'AL4021). L'AL4021 est un analyseur de HCHO commercial (commercialisé par AEROLASER GmbH) qui repose sur la fluorimétrie basée sur la réaction de Hantzsch. Cet instrument a l'avantage de posséder une limite de détection faible permettant une mesure de formaldéhyde à basse concentration. Ensuite, afin d'éviter une contamination interne des appareils due à une concentration initiale trop importante, il a été décidé de diluer l'air prélevé dans la chambre en préalable à la mesure (d'environ 10 fois) de toutes les techniques exception faite de l'IRTF qui analyse directement l'air de la chambre. A part cela, le protocole

reste le même, à savoir introduction d'environ 60 ppb d'HCHO dans la chambre puis imposition d'une dilution pour descendre les gammes de concentrations. Le nouveau dispositif de l'expérience est présenté en Figure 2.13.

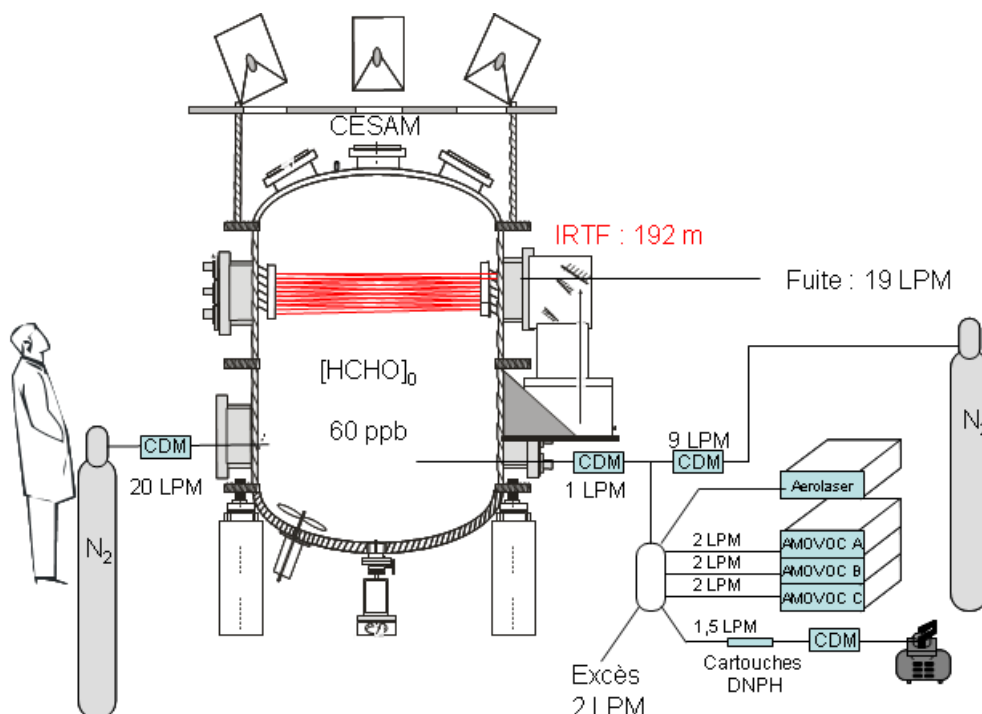


Figure 2.13 : Schéma de l'intercomparaison de la mesure du formaldéhyde du 08/03/2011

Les résultats obtenus au cours de cette expérience sont présentés en Figure 2.14.

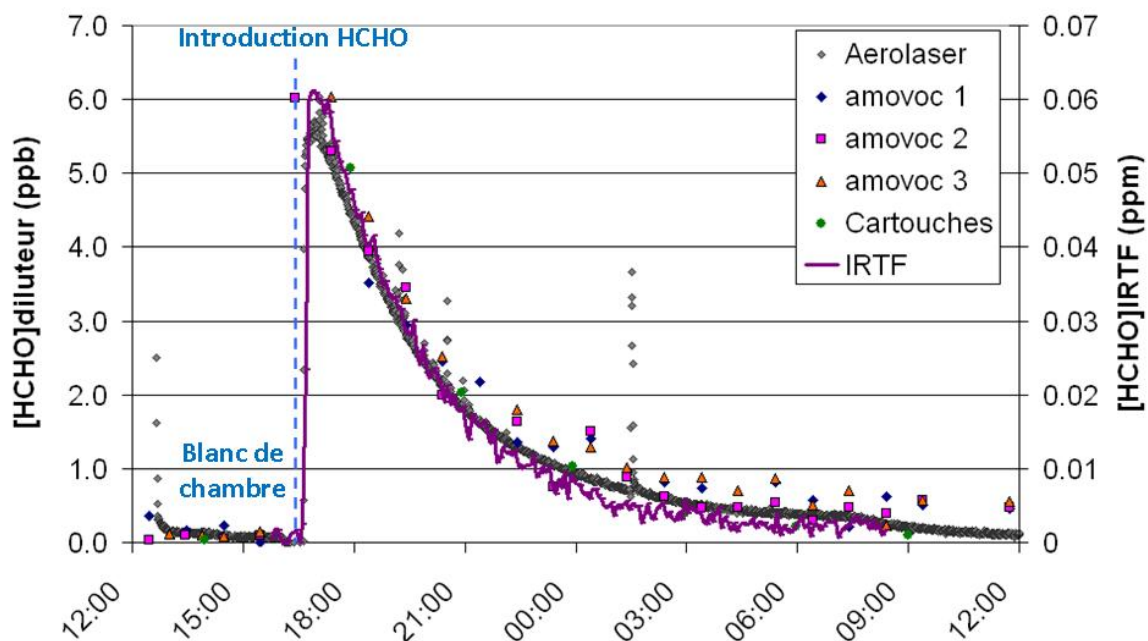


Figure 2.14 : Résultats de l'intercomparaison de la mesure du formaldéhyde du 08/03/2011

Dans ce graphique sont présentées les concentrations de formaldéhyde mesurées par l'IRTF (trait plein violet), par les trois boîtiers AMOVOC (losanges bleus, carrés roses, triangles oranges), par les cartouches DNPH (ronds verts, analysées à l'école des mines de Douai pour se placer dans les mêmes conditions d'analyses que pendant MEGAPOLI) ainsi que par l'analyseur d'AEROLASER (losanges gris). L'échelle de gauche représente les concentrations d'HCHO mesurées par les AMOVOC, les cartouches et l'AEROLASER connectés au diluteur alors que l'échelle de droite représente les concentrations d'HCHO directement mesurées dans la chambre par l'IRTF. On remarque que l'IRTF, l'AEROLASER et les cartouches sont en bon accord pour l'ensemble de l'expérience. En revanche, même si les AMOVOC semblent en bon accord avec les autres instruments pour des concentrations de HCHO plus élevées (> 2 ppb), on observe une variabilité intra et inter-analyseur assez importante, de l'ordre de plusieurs centaines de ppt. De plus, alors que les concentrations initiales de HCHO mesurées par les analyseurs étaient plus faibles que pour l'expérience précédente (d'un facteur 10), une concentration résiduelle de HCHO provenant d'une contamination interne aux AMOVOC semble persistée en dessous d'1 ppb.

Suite à ces observations, il a été décidé d'exclure les concentrations de formaldéhyde mesurées par les AMOVOC aux cours des campagnes MEGAPOLI été et hiver et ainsi de ne conserver que les mesures effectuées à partir des cartouches de DNPH. Cependant, ces mesures n'ayant une résolution temporelle que de 3h, pour les campagnes futures, il serait utile de résoudre les problèmes observés sur les AMOVOC lors de ces expériences. L'installation de nouveaux serpentins dont les caractéristiques ont été modifiées est en cours avec la collaboration de la faculté des Sciences de l'Université Saint Joseph de Beyrouth. Ces nouveaux serpentins devraient permettre une meilleure circulation de la solution de DNPH, selon un flux laminaire. Ceci permettra probablement de résoudre la forte variabilité inter- et intra- analyseur observée et aussi d'échantillonner d'autres espèces carbonylés que le formaldéhyde. De plus, entre deux prélèvements, l'air continue de circuler dans le serpentin alors que la solution ne circule plus. Ceci peut entraîner les problèmes de concentrations résiduelles observées lors des deux expériences, même si l'ensemble de la solution présente dans le serpentin entre deux prélèvements est censée être évacuée par une recirculation de la solution quelques minutes avant le prélèvement (3min). Il serait donc possible de résoudre ce problème en augmentant ce temps préalable de recirculation et en arrêtant le prélèvement de l'air entre deux prélèvements de solutions.

2.2 La mesure de l'acide nitreux (HONO)

2.2.1 Principe de mesure de l'acide nitreux

En raison de l'importance de l'acide nitreux dans la chimie de l'atmosphère (voir chapitre 1), un grand nombre de mesures ont été développées pour la mesure de ce composé. Celles-ci peuvent être classées dans deux grandes catégories : les techniques spectroscopiques et les techniques chimiques [Kleffmann, 2007].

2.2.1.1 Les techniques spectroscopiques pour la mesure d'HONO

Plusieurs techniques spectroscopiques ont été utilisées pour la mesure de l'acide nitreux. Parmi celles-ci, la plus utilisée est la DOAS qui détecte l'acide nitreux à partir de son absorption UV spécifique [Platt et Perner, 1980]. On peut également citer comme autres techniques spectroscopiques de mesure d'HONO : l'IRTF et la Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS). La première permet la mesure d'HONO à partir de son absorption IR spécifique, alors que la deuxième repose sur la mesure du temps de déclin de l'intensité lumineuse due à l'absorption d'un échantillon d'air prélevé dans une cellule multi-passage [Wang et al., 2000]. L'avantage de ces techniques est qu'elles permettent une mesure sans artefacts ou interférences puisque l'absorption de l'acide nitreux est spécifique. En revanche, ces techniques (exception faite de la CRDS) souffrent d'une limite de détection élevée (typiquement >100 ppt) ne leur permettant pas d'être suffisamment sensibles pour mesurer les concentrations potentiellement basses d'acide nitreux pendant la journée [Kleffmann, 2007].

En raison de cette limitation, d'autres techniques spectroscopiques ont été développées pour la mesure de l'acide nitreux. C'est le cas de la spectrométrie de masse par ionisation chimique (CIMS) utilisant des réactions de transfert de l'ion Cl^- [Hirokawa et al., 2009]. Cette technique a l'avantage de permettre une mesure de l'acide nitreux même pour de faibles concentrations (limite de détection d'environ 10 ppt). Cependant, cette technique n'est pas libre de toutes interférences, puisque d'autres espèces qu'HONO peuvent réagir avec l'ion SO_2Cl^- utilisé comme réactif, c'est notamment le cas de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique [Hirokawa et al., 2009].

De plus, l'ensemble de ces techniques spectroscopiques requièrent un effort expérimental important, sont coûteuse et comprennent un ensemble de composants les rendant volumineuses [Kleffmann, 2007].

2.2.1.2 Les techniques chimiques pour la mesure d'HONO

En raison des limitations évoquées dans la partie précédente en ce qui concerne les techniques spectroscopiques dédiées à la mesure de l'acide nitreux, des techniques chimiques ont été développées ces deux dernières décennies. Ces techniques consistent à échantillonner l'acide nitreux sur un support solide ou en solution puis à l'analyser.

Parmi ces techniques, on peut citer :

- des techniques utilisant des dénuder sur support solide ou sur support liquide (Wet Effluent Diffusion Denuder (WEDD)) [Acker et al., 2005 ; Acker et al., 2006]. Ces techniques consistent à piéger l'acide nitreux sur le support, et ensuite à analyser l'acide nitreux piégé par chromatographie ionique.
- La technique utilisant la mist-chamber [Dibb et al., 1998 ; Dibb et al., 2004 ; Stutz et al., 2010] qui consiste en la collection des gaz solubles dans l'eau dans un nuage d'eau ultra-pur pulvérisée. Les espèces ainsi solubilisées peuvent ensuite être analysées par différentes techniques analytiques, la plus communément utilisée étant la chromatographie ionique. Cette technique a montré un bon accord avec un DOAS à long trajet optique (LP-DOAS) avec toutefois un désaccord pour certains jours les plus pollués où un biais positif a pu être observé pour la Mist-Chamber [Stutz et al., 2010]. Stutz et al. expliquent ce biais par une possible interférence de composés formés photochimiquement, probablement des nitrites organiques.
- La dernière catégorie de techniques chimiques de mesures d'HONO concerne les techniques où l'acide nitreux est collecté dans une solution aqueuse circulant dans un serpent. Après piégeage, l'acide nitreux piégé est souvent dérivatisé puis analysé par différentes méthodes d'analyses : HPLC [Huang et al., 2002 ; Zhou et al., 2002], des techniques de fluorescence [Takenaka et al., 2004] ou par absorption UV-VIS à travers un long tube en Téflon servant de cellule d'absorption (LOPAP) [Heland et al., 2001 ; Kleffmann et al., 2002]. Dans la technique du LOPAP, la lumière visible est guidée dans le tube grâce à de la fibre optique et grâce au matériau du tube qui possède un indice de réfraction inférieur à celui de la solution. Le tube rempli de solution à analyser joue alors le rôle de

guide d'onde. Ainsi, la lumière visible subit de multiples réflexions sur les parois internes du tube et reste au sein de la solution contenant le produit formé lors de la dérivation d'HONO. Ce produit absorbe le rayonnement visible [Heland et al., 2001]. La lumière est collectée à une extrémité de ce guide d'onde et est détectée par un mini-spectromètre, fournissant ainsi un spectre d'absorption du liquide échantillonné.

Ces instruments sont typiquement moins chers, faciles à opérer et plus sensibles (limite de détection <10 ppt) que les techniques spectroscopiques [Kleffmann, 2007]. Cependant, ces techniques peuvent souffrir d'interférences notamment au NO₂ ou aux nitrites. En plus de ces interférences, des artefacts dans la mesure sont possibles, comme la formation photochimique ou hétérogène d'HONO dans la ligne de prélèvement.

2.2.2 L'instrument NitroMAC.

L'instrument NitroMAC est un instrument permettant la mesure de l'acide nitreux et qui appartient à la dernière catégorie de techniques présentées ci-dessus, à savoir les techniques chimiques reposant sur l'échantillonnage d'HONO dans un serpentín où circule une solution aqueuse.

2.2.2.1 Principe de mesure du NitroMAC

A l'origine, NitroMAC était un instrument comportant deux voies distinctes de mesures : une voie de mesure d'HONO et une voie de mesure d'HNO₃ [Afif, 2008]. Depuis, des modifications ont été apportées notamment pour permettre la correction des éventuelles interférences de mesures (voir section 2.2.1.2) et ce au détriment de la voie de mesure de l'acide nitrique. Ainsi, au début de ma thèse, l'instrument NitroMAC consistait en une ligne de prélèvement chauffée (environ 1m50 à 60°C), d'un module de prélèvement contenant deux serpentins en série, les solutions de piégeage et de dérivation et des boucles de chauffage, et d'un module analytique consistant en une HPLC avec un détecteur UV-VIS. Le schéma de cette ancienne version de NitroMAC est présenté en Figure 2.15

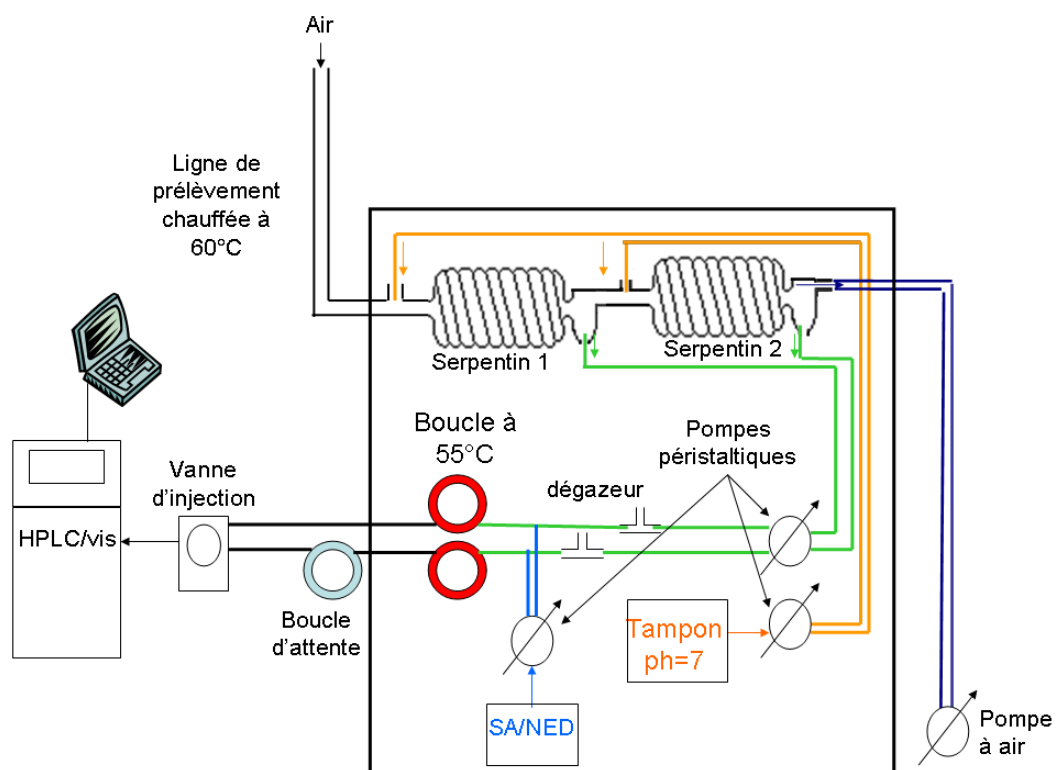


Figure 2.15 : Schéma de l'ancienne version de NitroMAC

Des photos de cette ancienne version de NitroMAC sont présentées en Figure 2.16.

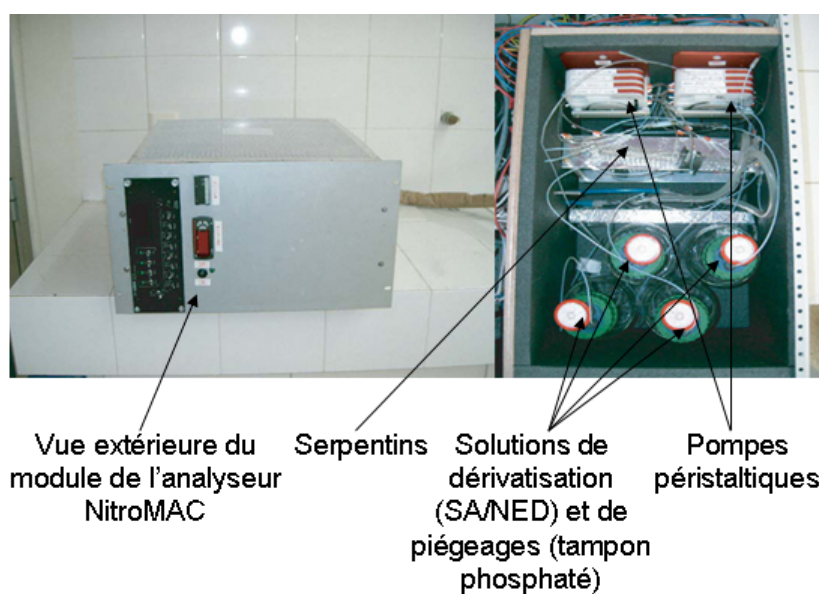


Figure 2.16 : Module de prélèvement/dérivation d'HONO : NitroMAC (vue de l'extérieur à gauche et vue de l'intérieur à droite) [Afif, 2008].

Dans cette configuration, l'air est prélevé à travers une ligne d'échantillonnage chauffée et est introduit dans deux serpentins de 20 spires (rayon interne = 1mm) en série à un débit de $2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Le débit d'air est contrôlé par un régulateur de débit massique. Le piégeage d'HONO s'effectue grâce à une solution tampon, solution aqueuse phosphatée à 1mM (pH = 7) circulant au travers des serpentins grâce à une pompe péristaltique (MS/CA, Ismatec) à un débit de $0,18\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La circulation de cette solution dans les deux serpentins se fait selon un régime laminaire pour permettre la formation d'un film de solution sur les parois des dits serpentins. Dans ces conditions, l'efficacité de piégeage est supérieure à 99,99% [Afif, 2008]. L'intégralité de l'acide nitreux est collectée dans le premier serpentins et ainsi seules les espèces interférentes sont collectées dans le deuxième serpentins. Ces interférents sont piégés en quantité équivalente dans les deux serpentins en raison de leur faible efficacité de piégeage. Les serpentins sont contenus dans une enceinte thermostatée par effet Peltier pour assurer une efficacité de piégeage constante tout au long de la mesure. Après échantillonnage, les solutions passent par un dégazeur afin d'éliminer le surplus de gaz entraîné avec la solution. Les solutions sont ensuite dérivatisées à partir d'une solution de sulphanilamide/ N-(1-naphthyl)-ethylenediamine (SA/NED: $4\times 10^{-3}\text{M}$ / $4\times 10^{-4}\text{M}$ et HCl à $4,8\times 10^{-3}\text{M}$). Les nitrites contenus en solution et résultant de la solubilisation d'HONO gazeux, sont alors transformés en azo-dye composé stable absorbant le rayonnement lumineux avec un maximum d'absorption à 540nm. Cette dérivatisation se passe majoritairement au sein d'une boucle thermostatée à 55°C par un fil chauffant afin d'accélérer la cinétique de la réaction de dérivatisation. Les solutions circulent dans cette boucle pendant environ 7min. La détection s'effectue ensuite par absorption à 540nm, après passage par HPLC.

Le système HPLC consiste en une pompe HPLC JASCO PU2089, une vanne d'injection comportant 10ports contrôlée électroniquement et comprenant 2 boucles d'injection de $300\mu\text{L}$ chacune, d'une colonne chromatographique (Alltech, $3\mu\text{m}$, $4,6 \times 7,5\text{mm}$) et d'un détecteur à absorption UV-Visible JASCO UV2070. La phase mobile est constituée de 25% d'acétonitrile dans de l'eau avec 15mM d'HCl. Le débit de la phase mobile est de $0,7\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Les solutions échantillonnées dans les deux serpentins, sont chargées alternativement dans les deux boucles d'injection et injectées dans l'HPLC. Le temps d'analyse pour chaque voie est de 5min. Afin d'obtenir une réponse des deux voies en même temps, une boucle d'attente de 5min est ajoutée à la voie du deuxième serpentins en amont de la vanne d'injection. La réponse obtenue pour la deuxième voie est ensuite soustraite à celle obtenue pour la première voie afin

d'éliminer les interférences. On obtient ainsi une résolution temporelle de 10min pour l'instrument NitroMAC.

Cette version de NitroMac possédait une ligne de prélèvement d'1m50 chauffée. Or avec ce type de dispositif, des artefacts sont possibles à cause d'une formation, photolytique ou hétérogène, d'acide nitreux au sein de la ligne de prélèvement [Kleffmann, 2007]. Au cours de ce travail, l'externalisation du système de prélèvement a donc été réalisée, en collaboration avec l'université de Wuppertal, afin de parer à ces artefacts éventuels. Cette externalisation consiste en l'acquisition d'une tête de prélèvement externe contenant deux serpentins en série de 10 spires d'un rayon interne de 1mm, au sein desquels l'air est directement prélevé sans passer par une ligne de prélèvement. Chaque serpentin mesure une longueur de 54cm, et a un diamètre interne de 12mm. Chaque spire est séparée de la suivante par 6mm et a une inclinaison par rapport à la verticale de 12°. Ces caractéristiques pour chaque serpentin assurent un flux laminaire des solutions circulant au sein de ceux-ci, formant ainsi un film sur la paroi des serpentins. Ces serpentins ont une double paroi en verre permettant la circulation d'eau thermostatée afin de maintenir la température constante pendant la collection de l'acide nitreux gazeux en solution. Les solutions sont amenées dans les serpentins par la même pompe péristaltique que la précédente version de NitroMAC à travers une ligne thermiquement isolée de 3m. Le reste de l'instrument demeure inchangé comparé à l'ancienne version. Le schéma de la nouvelle version est présenté en Figure 2.17.

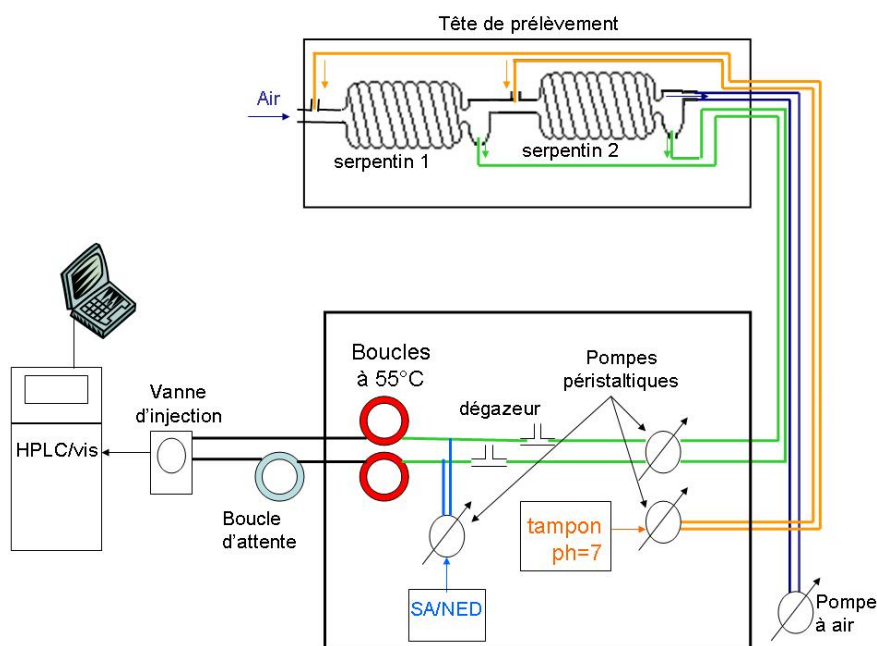


Figure 2.17 : Schéma de la nouvelle version de NitroMAC

Des photos de cette nouvelle tête de prélèvement ainsi que du boîtier contenant les solutions et les pompes péristaltiques et de l'HPLC sont présentées en Figure 2.18

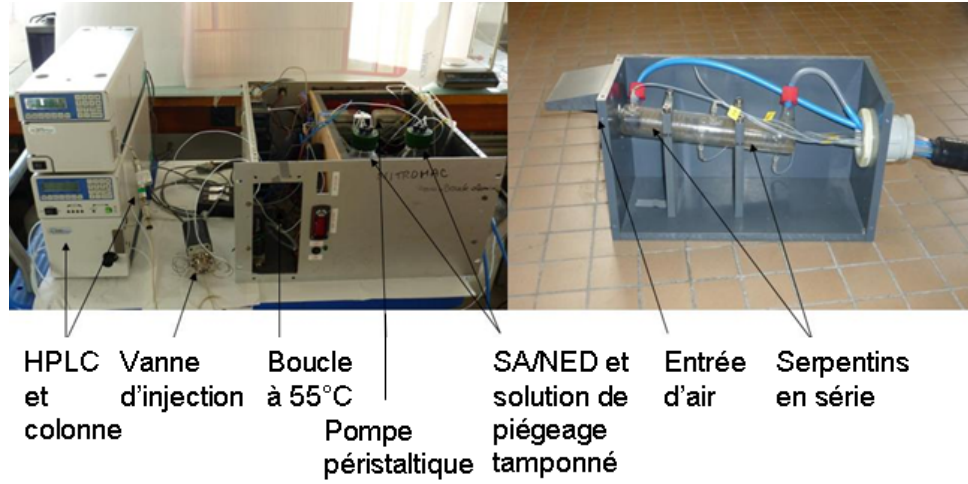


Figure 2.18 : Photos de la nouvelle tête de prélèvement ainsi que du module NitroMAC et de l'HPLC

Les étalonnages effectués pour l'instrument NitroMAC ont été réalisés avant et après les différentes campagnes de mesures en suivant la méthode décrite par Afif (2008), à savoir en utilisant des solutions de nitrites de concentrations connues mélangées à la solution réactive SA/NED. La concentration d'HONO mesurée par NitroMAC peut ensuite être calculée comme une fonction de différents paramètres selon :

$$c = \frac{(A_1 - A_2).R.T.D_L}{a.D_G} \times 10^9 \quad (2.1)$$

Où c est la concentration d'HONO en ppb ; A_1 et A_2 les aires de pics obtenues respectivement pour la voie 1 et la voie 2 ; R est la constante des gaz parfaits ; T est la température d'échantillonnage (Température fixée par le thermostat : 20°C) ; D_L est le débit de la solution de piégeage ; a est la pente obtenue lors de la calibration et D_G est le débit de gaz. L'incertitude relative correspondante pour la concentration d'HONO mesurée par NitroMAC peut alors être calculée selon la méthode de GUM comme une fonction des incertitudes relatives de l'ensemble des paramètres impliqués dans son calcul :

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 u_{xi}^2 \quad (2. 2)$$

Où y est la quantité pour laquelle l'incertitude est calculée (ici la concentration d'HONO (c)), x_i est une quantité impliquée dans le calcul d'y (par exemple l'aire de pic de la voie 1) et $u(x_i)$ et $u(y)$ sont les incertitudes relatives des quantités x_i et y.

L'incertitude relative d'HONO à 2σ obtenue par cette méthode est de 12%. De plus, afin de tenir compte d'une incertitude plus élevée de la mesure à faibles concentrations (incertitude due au bruit de fond), nous ajoutons un terme absolu à cette incertitude relative qui correspond à la limite de détection de l'appareil : 10 ppt.

2.2.2.2 Tests sur l'instrument NitroMAC

En raison de l'acquisition d'un nouveau module de prélèvement externe de l'acide nitreux, un certain nombre de tests ont dû être réalisés. Il a été notamment nécessaire de déterminer l'efficacité de piégeage de l'acide nitreux ainsi que de quantifier l'interférence occasionnée par le NO_2 présent dans l'air.

2.2.2.2.1 Détermination de l'efficacité de piégeage

Afin de déterminer l'efficacité de piégeage des nouveaux serpentins du module de prélèvement externe nouvellement acquis, il a été nécessaire de générer de l'acide nitreux. Pour ce faire, nous avons utilisé le système de génération d'acide nitreux décrit par Afif (2008). Ce générateur repose sur la formation de l'acide nitreux lorsque de l'acide chlorhydrique gazeux et humide passe sur de la poudre de nitrite de sodium [Febo et al., 1995 ; Afif, 2008], selon la réaction :



L'acide chlorhydrique gazeux est obtenu en faisant circuler un gaz inerte préalablement humidifié dans un tube en téflon plongé dans une solution d'acide chlorhydrique (tube à perméation). L'ensemble des caractéristiques (débits de gaz : $0,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, longueur du tube à perméation : 52cm, concentration de l'acide : 9M, masse de NaNO_2 : 1g, porosité du fritté : 1,

températures des bains thermostaté : 40°C pour HCl, 50°C pour le NaNO₂) de ce générateur d'HONO ont été reproduites à l'identique tels que décrites par Afif (2008). Un schéma du système de génération est présenté en Figure 2.19. La partie A représente le gaz inerte (ici de l'azote U) dont le débit est contrôlé par un contrôleur de débit massique (B). Le gaz inerte passe ensuite par un système d'humidification (C) consistant en deux voies dont une où le gaz passe par un barboteur contenant de l'eau ultra-pure. Le gaz inerte humidifié passe ensuite par un tube en téflon plongé dans de l'acide chlorhydrique (D) maintenu à température constante dans un bain thermostaté, afin de générer du HCl gazeux. Finalement, le gaz passe par un fritté contenant une poudre de NaNO₂ (E) où un agitateur magnétique assure le mélange de la poudre avec le gaz et maintenu à température constante dans un bain thermostaté.

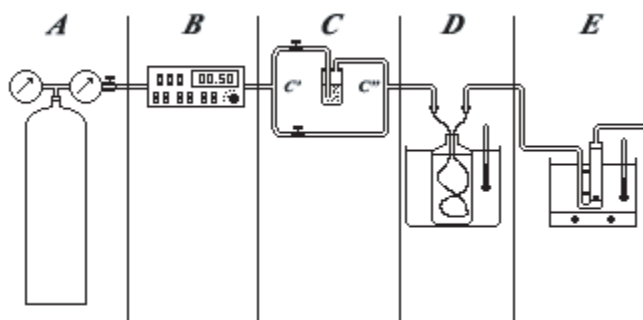


Figure 2.19 : Illustration du montage de génération d'HONO [Afif, 2008].

Les tests effectués par Afif (2008) montrent que cette méthode de génération d'HONO est stable et ne génère pas de NO_x en même temps qu'HONO.

Pour estimer l'efficacité de piégeage des serpentins, il est nécessaire de brancher deux serpentins en série. Pour ce faire, nous utilisons directement le module externe de prélèvement de NitroMAC nouvellement acquis. D'après Afif (2008), l'efficacité de piégeage (E) peut alors être calculée selon l'équation (2. 3) :

$$E = 100 * \left(1 - \frac{n_2}{n_1}\right) \quad (2. 3)$$

Où E représente l'efficacité de piégeage et où n_1 et n_2 représentent respectivement la quantité de molécules piégées dans le serpentин 1 et le serpentин 2 branchés en série. Le générateur utilisé ne délivrant que de l'acide nitreux, les quantités n_1 et n_2 représentent les réponses

obtenues pour chacune des voies de l'instrument NitroMAC. Cette expérience a été conduite pour différentes concentrations d'HONO générées en utilisant un diluteur en sortie du générateur. L'efficacité de piégeage obtenue pour les nouveaux serpentins du module de prélèvement externe pour différente concentration d'HONO générées est supérieur à 99.9% ce qui est très satisfaisant. Avec cette efficacité de piégeage, l'hypothèse selon laquelle la totalité de l'acide nitreux échantillonné est piégée dans le premier serpent in est vérifiée.

2.2.2.2.2 Détermination de l'interférence de NitroMAC au NO₂

L'interférence de NitroMAC au NO₂ a été déterminée en reliant une bouteille de NO₂ au module de prélèvement de NitroMAC. En amont du module de prélèvement est placé un serpent in, où circule la solution de piégeage (tampon phosphaté), afin de piéger l'acide nitreux potentiellement formé lors du transport du gaz dans les lignes en téflon depuis la bouteille jusqu'au module de prélèvement [Afif, 2008]. Puisque l'acide nitreux est piégé à plus de 99.9% dans le premier serpent in, le signal obtenu dans le deuxième serpent in est supposé n'être dû qu'au NO₂. Le piégeage de NO₂ étant considéré équivalent dans les deux serpent ins [Afif, 2008], l'interférence de NitroMAC au NO₂ est déterminée par le rapport entre la réponse obtenue dans le deuxième serpent in sur la concentration de NO₂ de la bouteille. En d'autres termes, la grandeur L₁ représentée sur la Figure 2.20 représente la concentration d'HONO, formée dans les lignes de prélèvement ou présente dans la bouteille, piégée totalement dans le serpent in 1 ainsi que la faible quantité de NO₂ piégée dans le serpent in 1. La grandeur L₂ de la Figure 2.20, représente elle uniquement la quantité de NO₂ piégée dans le serpent in 2, supposée la même que dans le serpent in 1.

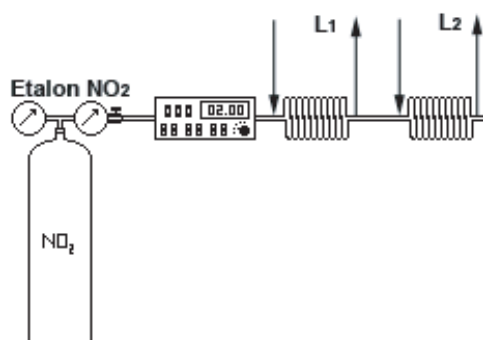


Figure 2.20 : Dispositif expérimental pour déterminer l'interférence de NitroMAC au NO₂
[Afif, 2008]

En utilisant les mêmes caractéristiques que décrites dans la section 2.2.2.1, à savoir les nouveaux serpentins de 10 spires, un débit de liquide de $0.18\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ dans les serpentins et un débit d'air de $2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, on obtient une interférence au NO_2 comprise entre 0.017 et 0.038%, ce qui est très faible.

2.2.2.3 La campagne d'intercomparaison FIONA



Figure 2.21 : Photos de la chambre de simulation EUPHORE

La campagne d'intercomparaison FIONA (Formal Intercomparisons of Observations of Nitrous Acid) s'est déroulée dans la chambre de simulation expérimentale EUPHORE (cf. Figure 2.21) (EUropean PHOtoreactor) entre le mois de Mai et le mois de Juin 2010. L'installation EUPHORE est composée de deux chambres de simulation extérieures jumelles. Chacune d'elle consiste en une demi-sphère de Teflon® d'un volume de 200m^3 . Les parois en Fluorine-ethen-propene (PFE) ont une épaisseur de 0,13mm ce qui permet la transmission de 80% du rayonnement solaire dans l'UV-proche et le visible (280nm-640nm). De plus, le Teflon® est inerte chimiquement. Cette chambre de par son volume important et un rayonnement très proche du rayonnement solaire (légère filtration des parois) permet donc de réaliser des études proches des conditions expérimentales « réelles ».

Cette campagne avait pour but d'intercomparer divers techniques et instruments (19 Instruments opérés par 46 participants venant de 17 institutions différentes) dédiés à la mesure de l'acide nitreux dans divers conditions expérimentales (9 expériences différentes) (<http://euphore.es/fiona/campaign.html>). Des publications portant sur les résultats de cette campagne sont en préparation et cette partie n'a pas pour but de décrire en détail ces résultats. Ici, il est question de dresser uniquement le bilan de cette campagne du point de vue de l'instrument NitroMAC et ce qu'elle nous a permis d'apprendre sur ce dernier en termes d'interférences, de traitement de données et de ses incertitudes.

La campagne FIONA nous a permis de collecter des données d'HONO dans divers conditions, et ainsi d'identifier les interférences inconnues et les potentiels problèmes instrumentaux. D'un point de vue général, la campagne FIONA a été un succès avec des résultats de l'instrument NitroMAC très satisfaisant. Les intercomparaisons entre NitroMAC et les autres instruments ont montré un bon accord en général (par exemple, les résultats de l'expérience 1 conduite le 17 Mai 2010 sont présentés en Figure 2.22 avec les résultats de NitroMAC en jaune).

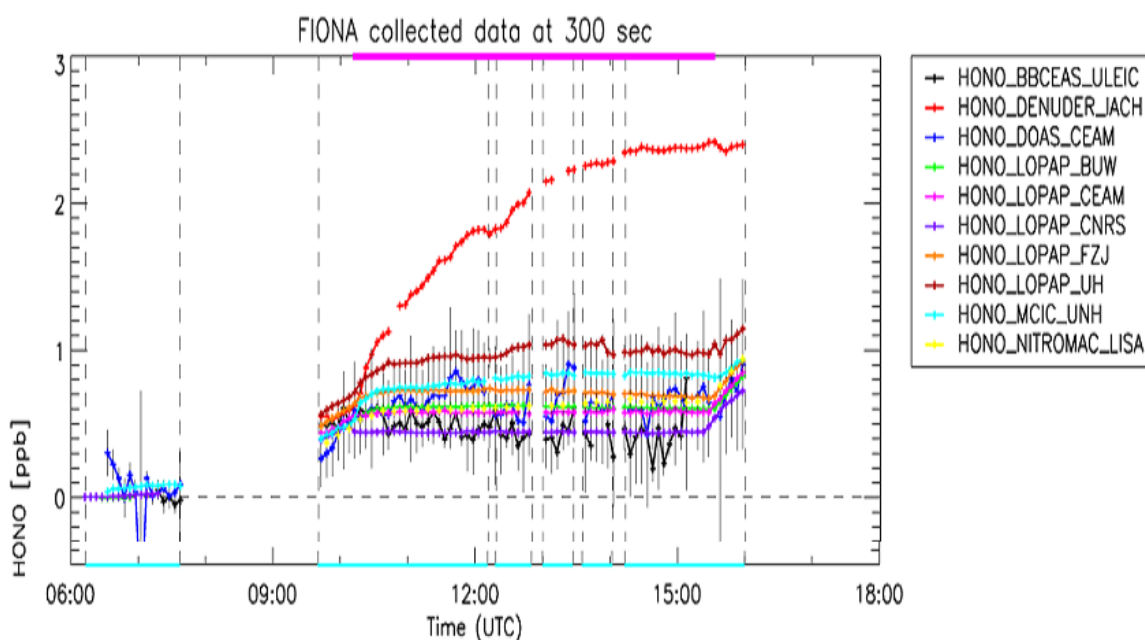


Figure 2.22 : Résultats de l'expérience 1 du projet FIONA conduite le 17 Mai 2010

Cependant, une des expériences de la campagne FIONA a mis au jour une interférence positive de NitroMAC au SO_2 en présence de NO_2 (cf. Figure 2.23).

On peut trouver des explications à cette interférence dans la littérature. En effet, Littlejohn et al. (1993) ont suggéré que la réaction de l'ion sulfite (SO_3^{2-}) et du dioxyde d'azote (NO_2) en phase aqueuse pouvait être responsable de la formation d'ion nitrite (NO_2^-) et du radical sulfite. Cette réaction peut ainsi conduire à une interférence positive pour NitroMAC, puisque la solution de piégeage est un tampon à pH 7, et que SO_2 peut être présent sous la forme d'ions sulfite à ce pH en quantité non négligeable ($\text{pK}_a(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7.2$).

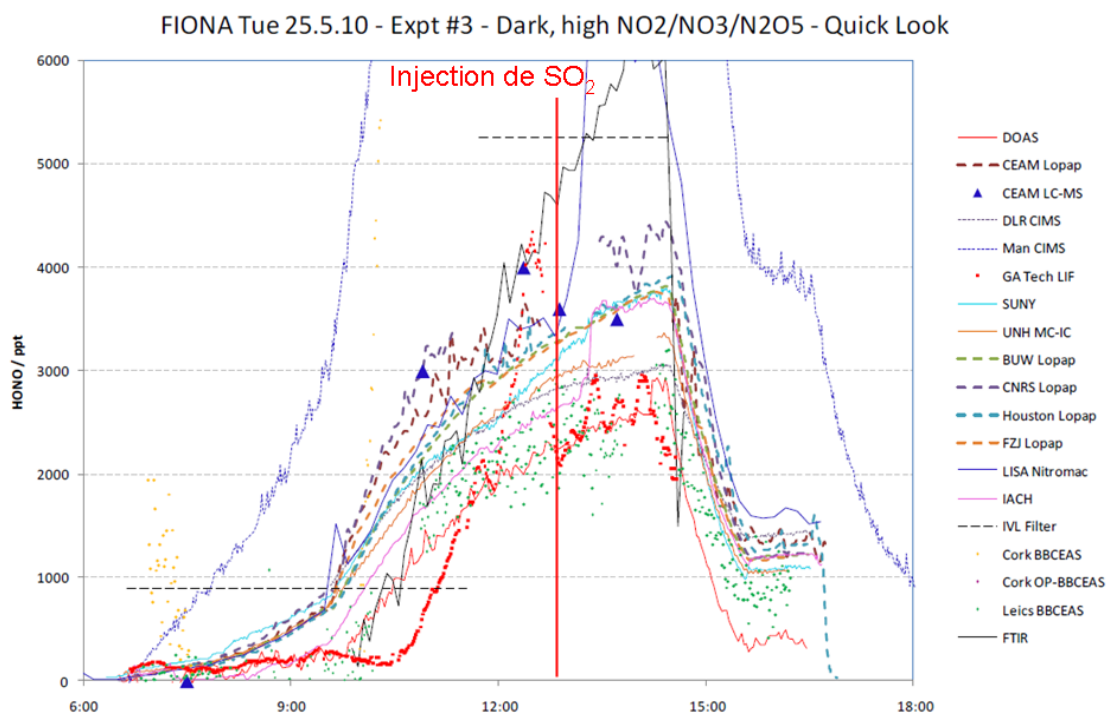


Figure 2.23 : Résultats de l'expérience 3 du projet FIONA conduite le 25 Mai 2010

Au vu de cette découverte, des tests sur l'intensité de cette interférence ont été conduits dans la chambre de simulation CESAM après la campagne FIONA. Pour ce faire, nous avons injecté du NO₂ dans la chambre, ainsi que divers concentrations de SO₂ tout en mesurant l'air de la chambre avec NitroMAC. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 2.24.

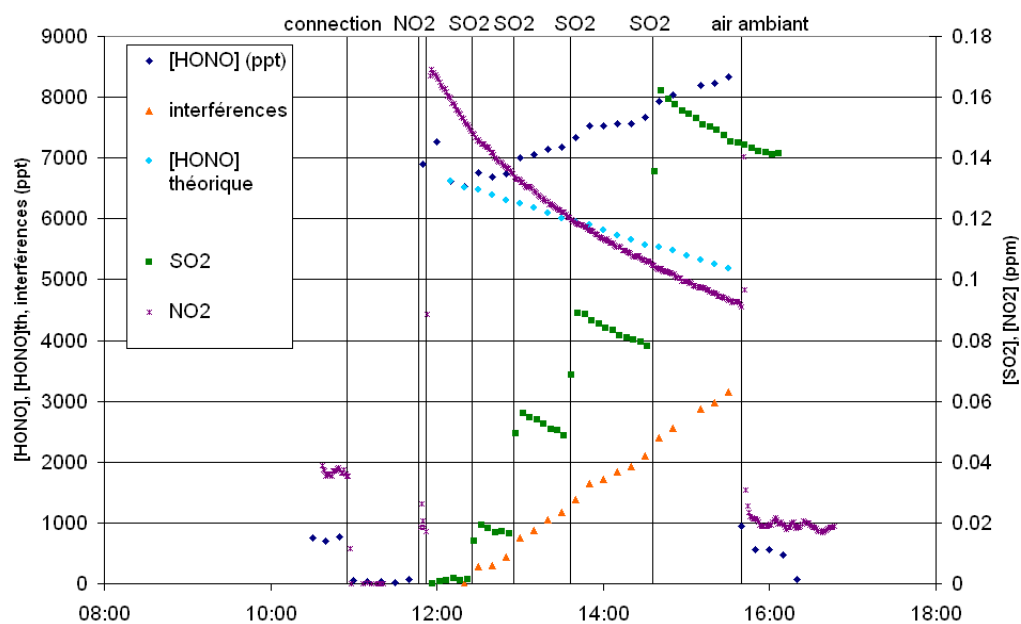


Figure 2.24 : Expérience de détermination de l'interférence de NitroMAC au SO₂ conduite sur la chambre de simulation CESAM du LISA.

Au cours de cette expérience, dans un premier temps, nous avons injecté du NO_2 (environ 170 ppb) dans la chambre. Cette injection de NO_2 se traduit par une injection simultanée d'HONO dans la chambre, comme observée par NitroMAC. Ensuite, nous avons successivement injecté diverses concentrations de SO_2 afin d'étudier l'interférence combinée de SO_2 et NO_2 . A partir de ce moment-là, il n'est plus possible de connaître la concentration « vraie » d'HONO dans la chambre, la concentration mesurée par NitroMAC étant la somme de la concentration « vraie » d'HONO et des interférences dues au SO_2 dans la chambre. Nous avons donc calculé la concentration d'HONO théorique à partir de la décroissance présumée de celui-ci due à la dilution de la chambre à cause du prélèvement des instruments (de l'azote étant injecté dans la chambre pour remplacer l'air prélevé). L'interférence de NitroMAC au SO_2 est alors calculée comme étant la différence de la concentration d'HONO mesurée par NitroMAC avec la concentration d'HONO théorique calculée. Il est alors possible de caractériser cette interférence en fonction des concentrations combinées de NO_2 et de SO_2 . Cette caractérisation est illustrée dans la Figure 2.25 où l'interférence calculée est représentée en fonction du produit des concentrations de SO_2 et NO_2 mesurées, basée sur le processus proposé par Littlejohn et al. (1993).

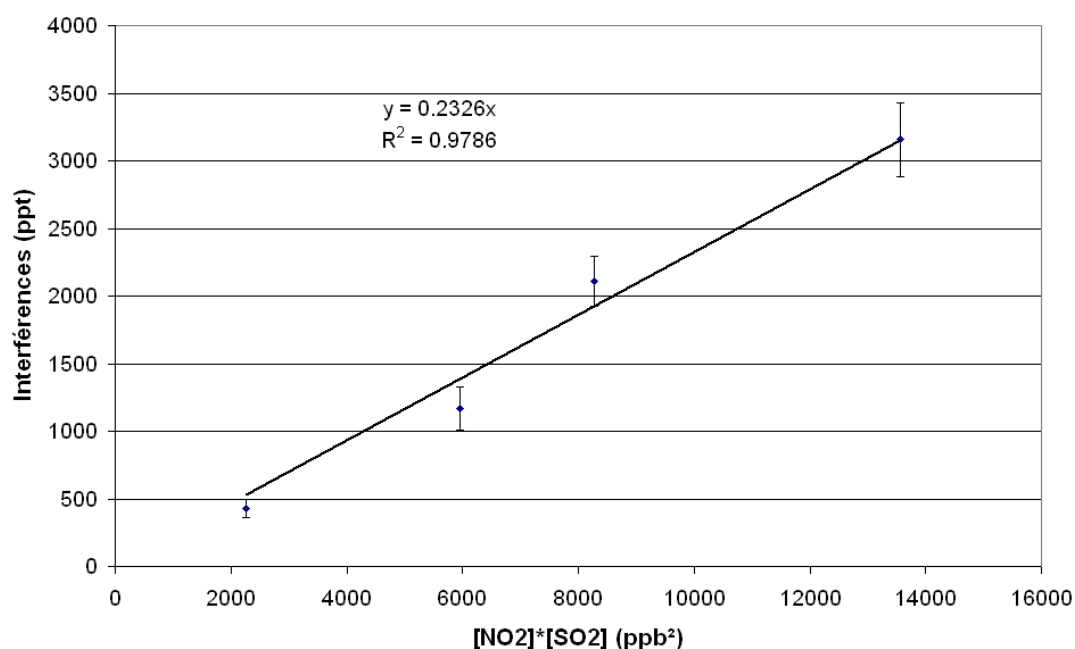


Figure 2.25 : Caractérisation de l'interférence de NitroMAC au SO_2

Cependant, cette caractérisation de l'incertitude de NitroMAC au SO_2 semble imparfaite. En effet, il a été démontré par Wang (2010) qu'une formation hétérogène d'HONO pouvait se dérouler à la surface des parois de la chambre. Cette formation n'étant pas prise en compte dans le calcul de la concentration d'HONO théorique, les interférences calculées sont potentiellement surestimées. Des paramétrisations existent pour simuler la formation d'HONO à la surface des parois de la chambre, mais celles-ci ne nous ont pas permis de calculées avec certitude les concentrations d'HONO « vraies » présentes dans la chambre. De plus, les concentrations d'HONO dans la chambre sont trop faibles (quelques ppb) pour être mesurées par l'IRTF. Il serait donc intéressant de réaliser à nouveau cette expérience avec en plus une méthode de mesure d'HONO ne connaissant pas d'interférence au SO_2 reliée à la chambre. Néanmoins, la caractérisation de l'interférence de NitroMAC au SO_2 réalisée ici peut être considérée comme une borne supérieure de cette interférence. De plus, des mesures récentes d'HONO avec NitroMAC en milieu fortement pollué (bassin de Los Angeles durant la campagne CALNEX) menées en même temps que des mesures de SO_2 et de NO_2 ont montré que même avec cette surestimation de l'interférence de l'instrument NitroMAC, telle que décrite ici, des corrections apportées aux mesures étaient réalisables et surtout pratiquement négligeables (les interférences calculées étant inférieures à 2% de la mesure tout au long de la campagne). Cependant, les mesures d'HONO effectuées par NitroMAC dans les futures campagnes de terrain devraient être systématiquement accompagnées de mesures de SO_2 et de NO_2 pour pouvoir corriger ces interférences.

De plus, en raison d'une divergence évidente des concentrations d'HONO mesurées par NitroMAC avec celles mesurées par les autres instruments pour une des expériences de FIONA, une ré-analyse a été conduite sur les données de cette expérience. Cette ré-analyse a permis d'identifier une allure des pics chromatographique peu habituelle : un pic co-éluant avec le pic d'HONO indiquant un probable problème avec la pré-colonne chromatographique. Ceci a été confirmé par le fait que les pics chromatographiques aient retrouvé une allure normale après le changement de la pré-colonne. Cette expérience nous a donc permis d'identifier un problème instrumental et comment le résoudre si jamais il était rencontré lors de futures campagnes.

2.3 La mesure des fréquences de photolyses

Comme il a été évoqué dans le chapitre 1, dans l'atmosphère, la quasi-totalité des réactions en phase gazeuse font intervenir des espèces radicalaires. Les principales sources de ceux-ci étant des réactions photochimiques, celles-ci jouent un rôle crucial dans la chimie atmosphérique. La mesure des fréquences de photolyse, qui sont à la base de ces réactions, est donc elle aussi primordiale pour étudier la chimie atmosphérique sur le terrain.

2.3.1 Principe de mesure des fréquences de photolyse

Plusieurs techniques de mesure de fréquences de photolyses dans l'atmosphère sont disponibles. Ces techniques sont de deux ordres [Bohn et al., 2008] :

- Des méthodes chimiques absolues (actinométrie chimique) qui consistent en la mesure des radiations solaires par le biais de procédés chimiques. Celles-ci consistent en la réalisation de la photolyse de la molécule étudiée à l'intérieur d'une cellule de volume connue et exposée aux rayons du soleil. Une quantité connue de la molécule étudiée est introduite dans la cellule. La décroissance de sa concentration, suivie par des méthodes d'analyse classiques, permet de déterminer la vitesse de la réaction et donc sa fréquence de photolyse en temps réel. En raison de la difficulté de mise en œuvre et de l'aspect onéreux de cette méthode, elle est aujourd'hui peu utilisée sur le terrain.
- Des techniques de mesures radiométriques qui reposent sur la mesure du flux actinique solaire ($F(\lambda)$), soit de manière spectralement résolue avec les spectroradiomètres, soit de manière spectralement intégrée sur une gamme de longueur d'onde sélectionnée avec les filtro-radiomètres. Grâce à cette mesure du flux actinique et connaissant les rendements quantiques et les sections efficaces d'absorption des molécules à étudier (déterminés en laboratoire), il est possible de remonter aux fréquences de photolyse. Ces techniques sont plus communément utilisées car elles sont faciles à mettre en œuvre.

Les spectroradiomètres mesurent $F(\lambda)$ en fonction de la longueur d'onde, avec généralement une résolution spectrale d'environ 1nm (ou moins). Ils permettent la mesure de l'ensemble des fréquences de photolyse à partir de $F(\lambda)$ si les $\Phi(\lambda)$ et $\sigma(\lambda)$ de la molécule à étudier sont connus (cf. chapitre 1). En réalité, les spectroradiomètres mesurent non pas le flux actinique mais l'irradiance solaire. Il est cependant possible de remonter au flux actinique à partir de

l'irradiance en séparant les composantes de la lumière solaire (E_{directe} , E_{diffus} , $E_{\text{réfléchi}}$) [Cotte, 1995], moyennant certaines approximations. Ce genre de séparation est directement réalisable expérimentalement à l'aide d'un shadower (manuel ou automatique). Ceci revient à mesurer alternativement l'ensemble du rayonnement puis uniquement le rayonnement diffus et réfléchi (sans le direct) en masquant le détecteur des rayonnements directs du soleil à l'aide d'un shadower.

Les filtro-radiomètres utilisent une combinaison de filtres optiques et de détecteurs pour mesurer $F(\lambda)$ intégré sur une gamme de longueur d'onde. Cette gamme de longueur d'onde est choisie pour coller avec le produit de $\Phi(\lambda)$ et $\sigma(\lambda)$ de la molécule à étudier. Les filtres permettent idéalement d'obtenir une mesure directement proportionnelle à la fréquence de photolyse de la molécule à étudier. Ces filtro-radiomètres ont l'avantage d'être facilement utilisables. Cependant, au contraire des spectroradiomètres, ils ne permettent de mesurer la fréquence de photolyse que d'une seule réaction, avec un potentiel limité pour en déduire d'autres fréquences de photolyse [Bohn et al., 2008].

2.3.2 Dispositif de mesure des fréquences de photolyse durant MEGAPOLI et validation de ces mesures

Au cours des campagnes MEGAPOLI, trois types d'instrument ont été déployés : les mesures de $J(\text{NO}_2)$ et $J(\text{O}^1\text{D})$ ont été réalisées par deux filtro-radiomètres et la mesure de $J(\text{HONO})$ a été réalisée par un spectroradiomètre commercial (LI-1800). Le Filtro-radiomètre $J(\text{NO}_2)$ était fixé au sommet d'un mat télescopique de 9m de hauteur installé sur le toit du camion de laboratoire MILEAGE (cf. Figure 2.26). Ce filtro-radiomètre comprenait un capteur pour les rayonnements descendants et un capteur pour les rayonnements ascendants.

Il a été calibré après les campagnes MEGAPOLI durant l'hiver 2010/2011 à l'« Institut für Energie und Klimaforschung » au Forschungszentrum à Jülich. Cette calibration était nécessaire pour obtenir des données fiables de $J(\text{NO}_2)$ durant les campagnes MEGAPOLI. Cette calibration a été réalisée par le Dr Birger Bohn spécialiste de la mesure des fréquences de photolyse. Il réalise, en outre, un grand nombre de mesures de fréquences de photolyse pour les expériences réalisées dans la chambre de simulation extérieure SAPHIR (<http://www2.fz-juelich.de/icg/icg-2/saphir/home/>) située sur ce même site.



Figure 2.26 : Photo de MILEAGE avec son mat télescopique de 9m.

Cette calibration a été réalisée en mesurant simultanément les fréquences de photolyses de NO_2 avec notre filtro-radiomètre et avec le spectroradiomètre de Jülich pendant 5 jours différents au cours du mois de décembre 2010. Les résultats de cette calibration sont présentés en Figure 2.27.

Les deux graphiques présentent les corrélations entre les $J(\text{NO}_2)$ mesurés par les deux composantes de notre filtro-radiomètre (FR 1 : composante mesurant le flux descendant et FR2 : composante mesurant le flux ascendant) et les $J(\text{NO}_2)$ mesurés par le spectroradiomètre de Jülich. Ces corrélations montrent un bon accord entre la mesure effectuée par notre Filtro-radiomètre et la mesure effectuée par le spectroradiomètre, avec toutefois une sous-estimation du capteur pour le flux ascendant. Cette sous-estimation a pu être corrigée en appliquant l'inverse du facteur obtenue par la corrélation du graphique inférieur (0.886), présentée dans la Figure 2.27, aux données, du capteur pour le flux montant, collectées au cours des différentes campagnes de mesure. Ces comparaisons ont été conduites en hiver à Jülich, et les valeurs de $J(\text{NO}_2)$ rencontrées couvrent environ 40% des valeurs estivales maximales. Ceci

permet après correction, une bonne approximation aussi pour les campagnes se déroulant en été, puisque la réponse des filtro-radiomètres pour la mesure de $J(\text{NO}_2)$ est linéaire [Bohn et al., 2008].

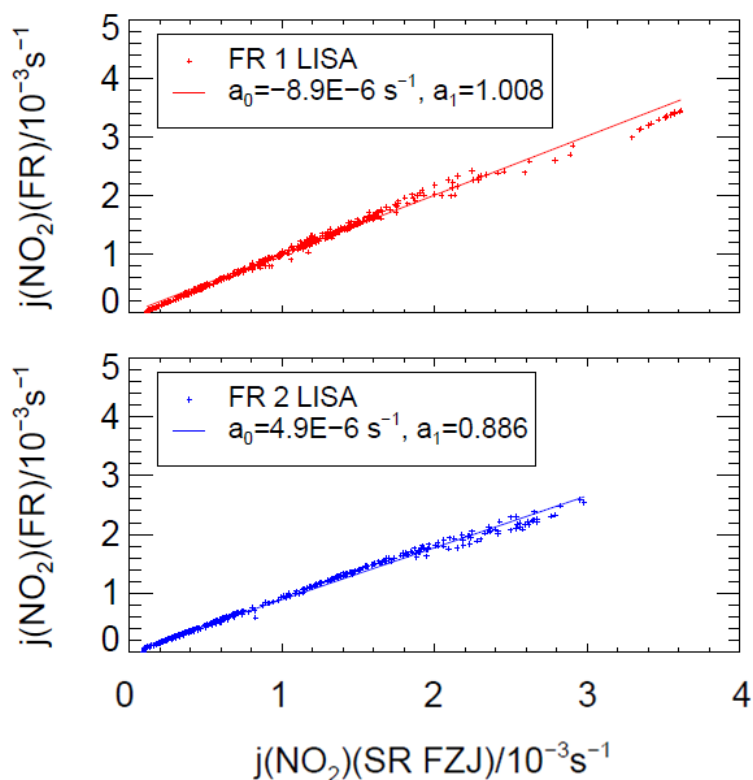


Figure 2.27 : Calibration du filtro-radiomètre $J(\text{NO}_2)$

Le filtro-radiomètre $J(\text{O}^1\text{D})$ a été installé sur le toit d'un container situé à environ 10m du filtro-radiomètre $J(\text{NO}_2)$. La calibration du filtro-radiomètre $J(\text{O}^1\text{D})$ n'a pu être conduite, notamment car celui-ci appartenait à une équipe de recherche étrangère et qu'il n'était plus à notre disposition après la campagne. Ainsi, nous avons comparé ces mesures avec les $J(\text{O}^1\text{D})$ calculés par le modèle de radiation « Tropospheric Ultraviolet and Visible » (TUV version 5.0) [Madronich et al., 1998 ; McKenzie et al., 2007] pour deux jours ensoleillés (<http://cprm.acd.ucar.edu/Models/TUV/>). Ces jours ensoleillés ont été choisis à partir des données de $J(\text{NO}_2)$ et de fraction nuageuse totale mesurées au SIRTa. Nous avons sélectionné deux jours de la campagne été pour lesquels le profil de $J(\text{NO}_2)$ mesuré était en forme de cloche et où la fraction nuageuse était faible. Les colonnes d'ozone utilisées dans le modèle TUV, pour réaliser les calculs de $J(\text{O}^1\text{D})$, ont été mesurées par la station SAOZ (réseau « Système d'Analyse par Observation Zénithale » : <http://saoz.obs.uvsq.fr/saoz>) la plus

proche c'est-à-dire celle située sur un toit du campus de Jussieu (centre de Paris). En utilisant TUV pour le calcul, le meilleur accord entre $J(\text{NO}_2)$ mesuré et calculé est obtenu pour un albédo de 0,1. Cependant, l'albédo de surface est supposé être plus faible pour les UV-B [Webb et al., 2000], domaine de longueur d'onde concerné pour le calcul de $J(\text{O}^1\text{D})$. C'est pourquoi, nous avons utilisé un albédo de surface de 0.05 pour le calcul de $J(\text{O}^1\text{D})$. Cet albédo est représentatif d'un albédo pour une surface mixte composée de pelouse (albédo de 0.02) et de bitume (albédo de 0.08) [Webb et al., 2000]. Avec le choix des paramètres décrits ci-dessus (colonne d'ozone, albédo), une bonne corrélation ($R^2 \approx 0.99$) est trouvée entre les $J(\text{O}^1\text{D})$ calculés et mesurés pour deux jours ensoleillés (26 et 28 Juillet 2009) (voir Figure 2.28).

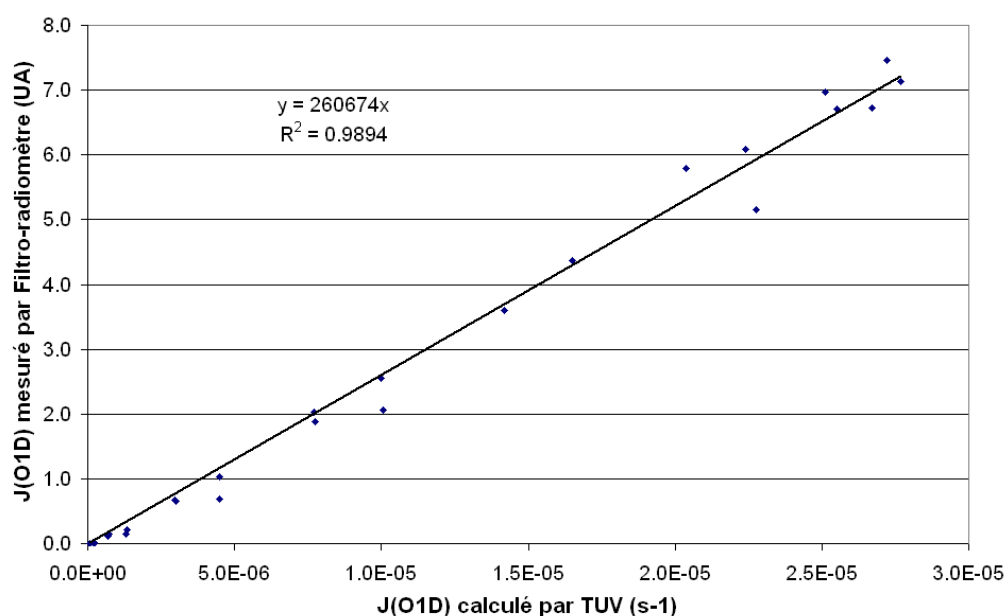


Figure 2.28 : Estimation du Facteur de réponse du filtro-radiomètre $J(\text{O}^1\text{D})$

Le spectroradiomètre (LI-1800), qui utilise un shadower manuel (cf. Figure 2.29) pour estimer les radiations directes, diffuses et réfléchies [Cotte, 1995], a été déployé dans le but de mesurer les fréquences de photolyses d'autres molécules. Le spectroradiomètre mesure en réalité l'irradiance spectrale ($E(\lambda)$) et non le flux actinique ($F(\lambda)$) qui est utilisé dans le calcul des fréquences de photolyse (cf. chapitre 1). Il est toutefois possible à partir de l'irradiance de calculer le flux actinique si l'on décompose le rayonnement en trois composantes : le rayonnement direct, diffus et réfléchi. Cette décomposition est rendue possible grâce à l'alternance de la mesure totale du rayonnement atteignant le récepteur et de la mesure du rayonnement auquel a été soustrait le rayonnement direct en mettant le récepteur à l'ombre et

connaissant la valeur de l'angle zénithal et de l'albédo. Une fois le flux actinique calculé en fonction de la longueur d'onde, le calcul des fréquences de photolyses de toutes les molécules photolysables est possible si l'on connaît leurs sections efficaces ($\sigma(\lambda)$) et leurs rendements quantiques ($\Phi(\lambda)$) (cf. chapitre 1).



Figure 2.29 : Photo du spectroradiomètre LI-1800 avec un système permettant d'alterner manuellement un rayonnement solaire total et un rayonnement solaire diffus sur le récepteur de l'instrument.

Cet instrument a été installé au niveau du sol au milieu d'un champ, afin d'éviter des artefacts de mesure dus à l'ombre des bâtiments environnants, et était situé à environ 20m des deux filtro-radiomètres. Les résultats du spectroradiomètre LI-1800 ont été corrigés grâce aux mesures de $J(\text{NO}_2)$ effectuées par le filtro-radiomètre calibré. Finalement, le spectroradiomètre a permis la mesure de $J(\text{HONO})$. Les autres fréquences de photolyse ($J(\text{HCHO})$, $J(\text{H}_2\text{O}_2)$...) n'ont pas été mesurées mais ont été calculées en fonction de l'angle zénithal et corrigées pour prendre en compte la couverture nuageuse, la colonne d'ozone et la colonne d'aérosols (voir chapitre 4).

2.4 Mesure des radicaux RO_x (OH, HO₂ et RO₂)

Les radicaux sont des éléments centraux de la chimie atmosphérique (voir chapitre 1). Leur mesure est donc primordiale pour comprendre les processus chimiques se déroulant dans l'atmosphère. De nombreuses équipes de recherche ont développé des instruments permettant la mesure des radicaux dans l'atmosphère. Cependant, cette mesure est complexe. Cette difficulté résulte dans leur grande réactivité, et donc dans le fait qu'ils sont présents en faibles concentrations dans l'atmosphère. Il n'en reste pas moins que cette mesure est centrale dans la chimie de l'atmosphère étant donné le fait que les radicaux ont un rôle de moteur des processus d'oxydation atmosphérique. Ces mesures permettent en outre de nous éclairer sur des processus manquants ou mésestimés en les confrontant à des modèles contenant des mécanismes chimiques représentant nos connaissances sur la chimie atmosphérique (cf. chapitre 1). La mesure des radicaux est donc un élément clé de cette étude et est indispensable pour répondre aux objectifs fixés pour celle-ci et pour répondre au questionnement scientifique posé dans le chapitre 1.

2.4.1 Principe de mesure des radicaux RO_x (OH, HO₂ et RO₂)

Heard et Pilling (2003) dressent une liste des techniques utilisées pour la mesure des radicaux OH et HO₂ lors de campagnes de terrain. Ils décrivent notamment trois méthodes largement utilisées qui ont permis de mesurer avec succès les radicaux. Deux de ces méthodes sont des méthodes spectroscopiques (Laser Induced Fluorescence spectroscopy at low pressure (FAGE : Fluorescence Assay by Gas Expansion), et Long Path Differential Optical Absorption Spectroscopy (LP-DOAS)) alors que la troisième est la méthode de Ion-Assisted Mass Spectroscopy reposant sur le principe de Chemical Ionisation Mass Spectroscopy (CIMS).

Certaines autres méthodes permettent la mesure des radicaux HO₂ uniquement, c'est le cas notamment de la technique MIESR (Matrix Isolation Electron Spin Resonance). Cette technique est une mesure « off line » de HO₂, puisque l'air ambiant est prélevé sur une matrice polycristalline de D₂O maintenue à 77K, puis analysé au laboratoire par ESR (Electron Spin Resonance) [Heard et Pilling, 2003]. Cette technique est la première technique employée pour la mesure du HO₂ mais possède une résolution temporelle très longue (30min). Elle permet également la mesure de la somme des radicaux peroxy (RO₂).

2.4.1.1 La technique FAGE

La technique FAGE est basée sur le même principe que la Fluorescence Induite par Laser utilisée pour la mesure d'OH décrite pour la première fois par Hard et al. (1979). La technique FAGE repose sur l'excitation d'OH par un laser émettant un rayonnement à 308nm et une détection de l'émission des OH excités également à 308nm, à basse pression. Ceci permet de limiter les interférences dues à la photolyse de l'ozone présent dans l'air, formant un atome $O(^1D)$ pouvant reformer des OH par réaction avec l'eau. Ces interférences étaient observées dans les premières versions de cette technique, lorsque les OH étaient excités par un rayonnement à 282nm [Heard et Pilling, 2003]. L'air ambiant prélevé par pompage est détendu dans une cellule de détection à basse pression. La détection est basée ensuite sur l'excitation du radical OH à 308nm suivie d'une détection de la fluorescence à la même longueur d'onde des radicaux OH excités. Le fait de détendre l'air prélevé et donc de faire une mesure à basse pression a plusieurs avantages : i) cela réduit les concentrations d' O_3 et d' H_2O dans l'air prélevé réduisant par le même coup les potentielles interférences ; ii) la durée de vie de la fluorescence est augmentée permettant une séparation temporelle de l'excitation à 308nm et de la détection de la fluorescence à la même longueur d'onde, afin d'éviter des artefacts de mesure dus au laser lui-même [Dusanter et al., 2009a].

Cette technique permet également la mesure du radical hydroperoxy (HO_2). En effet, HO_2 est converti chimiquement en OH, puis détecté par le FAGE comme décrit ci-dessus. Cette conversion se fait par le biais de la réaction de HO_2 avec NO (R1.3) [Heard et Pilling, 2003]. Si la détection se fait dans la même cellule de détection du FAGE, les mesures d'OH et de HO_2 sont séquentielles. Cela permet une détermination du rapport $[HO_2]/[OH]$ plus fiable, les deux espèces étant mesurées dans la même cellule. Le désavantage de cette méthode est que la mesure de HO_2 est indirecte et non sélective, d'autres radicaux peroxy pouvant entraîner la formation d'OH après réaction avec NO [Fuchs et al., 2011].

2.4.1.2 La technique LP-DOAS

Le LP-DOAS est une technique spectroscopique basée sur l'absorption spécifique d'OH. Le principal avantage de ce genre de technique est qu'elle repose sur la loi de Beer-Lambert et donc ne nécessite pas de calibration [Heard et Pilling, 2003]. Il suffit de connaître la section

efficace d'absorption d'OH en fonction de la longueur d'onde. Pour OH, l'absorption se fait autour de 308nm. La précision de cette mesure dépend uniquement du trajet optique, plus celui-ci est grand (généralement quelques km pour la mesure d'OH [Heard et Pilling, 2003]) plus la limite de détection de l'instrument est faible. La première mesure d'OH via LP-DOAS a été réalisée par Perner et al. (1976) et cette méthode a ensuite été utilisée à de nombreuses reprises sur le terrain [Brauers et al., 2001].

L'inconvénient d'une telle méthode est la difficulté de mise en œuvre de l'instrumentation qui limite son utilisation au sol, bien souvent directement sur le site du laboratoire où il a été développé [Brauers et al., 2001]. De plus, le trajet optique requis pour atteindre une sensibilité suffisante pour la mesure d'OH étant de plusieurs km, bien souvent la concentration d'OH est intégrée sur de longues distances. Ceci rend difficile la comparaison des données obtenues avec les autres techniques de mesure ou bien avec des modèles. Pour résoudre ce problème, Dorn et al. (1995) ont développé une cellule multi-réflexions pour la mesure d'OH par DOAS. Cette cellule d'une longueur de quelques dizaines de mètres, permet un trajet optique de quelques kilomètres, et donc une sensibilité suffisante pour la mesure d'OH. Un autre inconvénient d'une telle méthode est la difficulté liée au traitement des spectres obtenus pour pouvoir extraire les concentrations d'OH mesurées [Heard et Pilling, 2003]. En effet, pour obtenir les concentrations d'OH mesurées par le LP-DOAS, il est nécessaire de soustraire aux spectres l'absorption de l'ensemble des composants présents dans l'air qui connaissent une absorption autour de 308nm.

2.4.1.3 La technique CIMS

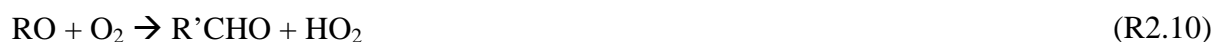
La mesure d'OH par Ionisation Chimique et Spectrométrie de Masse a été développée par Eisele et Tanner (1991) et utilisée ensuite par d'autres équipes [Tanner et al., 1997 ; Berresheim et al., 2000]. Cette technique n'est pas une technique spectroscopique comme les deux autres présentées ci-dessus (FAGE, LP-DOAS). Elle repose sur les propriétés chimiques d'OH [Heard et Pilling, 2003]. Le radical OH est mesuré en le transformant en H_2SO_4 , en le faisant réagir avec SO_2 en présence d'eau et d'oxygène ((R2.6), (R2.7), (R2.8)):



H₂SO₄ est ensuite ionisé à pression atmosphérique par réaction de transfert de charge avec l'ion NO₃⁻ conduisant à la formation d'un ion HSO₄⁻ détecté par Spectrométrie de Masse. Afin d'éviter une interférence due au H₂SO₄ contenu dans l'air prélevé, la réaction de titration d'OH se fait avec une molécule de ³⁴SO₂ marquée isotopiquement. L'atome de soufre ³⁴S étant peu naturellement abondant dans l'atmosphère.

Un des inconvénients de cette méthode est qu'à fort NO_x, des régénérations d'OH à partir de HO₂ ou d'autres peroxydes (RO₂) dans la cellule de détection sont possibles causant des interférences qui doivent être corrigées [Tanner et al., 1997]. L'avantage principal est que cette méthode est très sensible, avec une limite de détection pouvant être inférieure à 10⁵ molécule.cm⁻³.

Cette technique permet en outre de réaliser la mesure des radicaux peroxydes (RO₂ + HO₂). Ces radicaux sont mesurés par le CIMS en utilisant la conversion des dits radicaux en H₂SO₄ via l'enchaînement de réactions ((R2.6)- (R2.11)) impliquant NO et SO₂ [Reiner et al., 1997] :



Le H₂SO₄ ainsi formé est détecté de la même manière que pour OH. Pour cette mesure, l'utilisation de ³⁴SO₂ isotopiquement marqué n'est pas indispensable en raison des concentrations supérieures des radicaux peroxydes comparées à celles d'OH, les niveaux de fonds d'H₂SO₄ présents dans l'air ne représentant plus une interférence notable [Heard et pilling, 2003].

2.4.2 L'instrument SAMU

Au cours de la campagne MEGAPOLI été (voir chapitre 3), était déployé l'instrument SAMU (cf. Figure 2.30) pour la mesure des radicaux hydroxydes (OH) et peroxydes (RO₂ + HO₂). Cet instrument repose sur la technique d'Ionisation Chimique avec une détection par Spectrométrie de Masse (CIMS) décrite dans la partie 2.4.1.3. Cet instrument a été développé par Sacha Kukui et est décrit en détail par Kukui et al. (2008). Cette partie a pour but de

décrire les détails sur l'installation et les caractéristiques de l'instrument pendant la campagne MEGAPOLI.

Pendant la campagne MEGAPOLI, l'instrument SAMU était installé dans un container avec la cellule de conversion chimique, où se déroule la conversion d'OH en H₂SO₄, sortant de celui-ci à travers une plaque en Teflon fixée au toit du container. L'air ambiant est échantillonné dans la cellule à un débit de 13 L.min⁻¹ à travers un orifice de prélèvement de 3 mm de diamètre placé 50 cm au dessus du toit (i.e. 4m au dessus du sol). Ce dispositif permet de créer un flux turbulent dans la cellule afin de minimiser la possible influence de la vitesse du vent et d'assurer un mélange rapide des réactifs. La mesure d'OH et des RO₂ se fait dans la même cellule de réaction de manière alternée, les différents gaz réactifs (SO₂, NO...) étant injectés alternativement grâce à un jeu d'injecteurs.

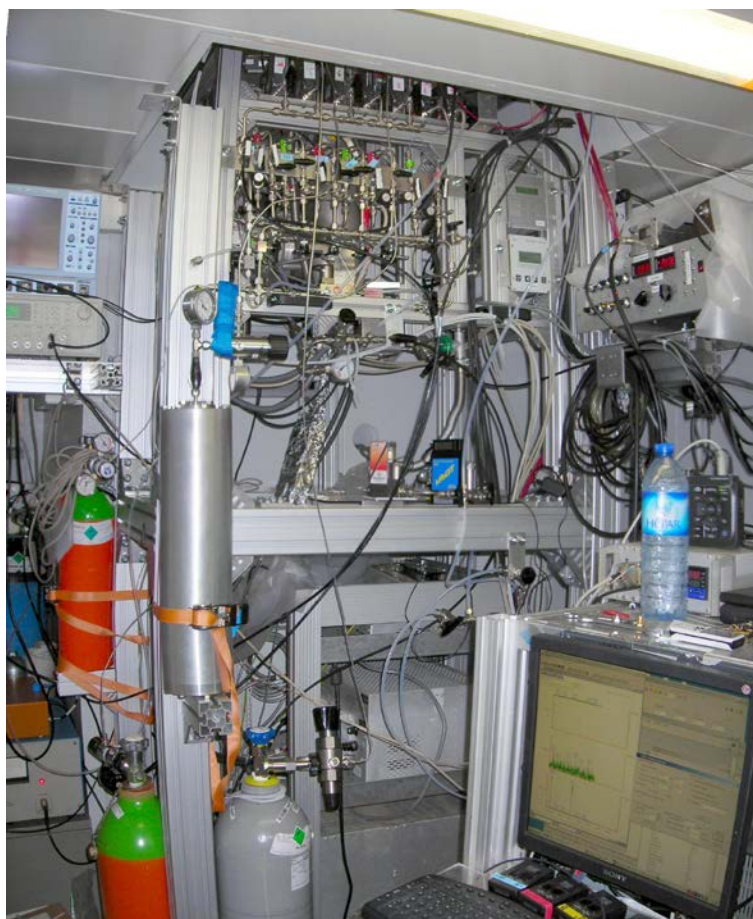


Figure 2.30 : Photo de l'instrument SAMU durant la campagne MEGAPOLI été

La calibration de l'instrument a été réalisée en utilisant la cellule de calibration décrite par Kukui et al. (2008). La calibration est basée sur la production de concentrations connues d'OH et de RO₂ dans un réacteur à flux turbulent par photolyse de vapeur d'eau à 184,9nm

[Heard et Pilling, 2003 ; Faloon et al., 2004 ; Dusanter et al., 2008]. La concentration de radicaux produits est calculée à partir de la mesure du flux de photon et de la mesure de l'humidité relative. La calibration de HO₂ et de CH₃O₂ a été réalisée en ajoutant CO ou CH₄ dans la cellule de calibration, convertissant OH respectivement en HO₂ ou en CH₃O₂ [Hanke et al., 2002 ; Fuchs et al., 2008]. La mesure des concentrations des radicaux peroxyes totaux est réalisée en moyennant le coefficient de réponse pour HO₂ et CH₃O₂, en supposant que ces deux radicaux représentent la majeure partie des radicaux totaux avec une contribution à peu près égale.

En tenant compte des incertitudes dues à la calibration et de la précision des mesures, l'incertitude globale à 2σ des mesures est estimée à 35% et 45% respectivement pour OH et les radicaux peroxyes. La limite de détection de l'instrument pour la mesure d'OH a été déterminée à 8x10⁵ molecule.cm⁻³ selon un rapport signal sur bruit de 3.

Au cours de la campagne MEGAPOLI, de fortes concentrations de NO_x ont été rencontrées à certains moments, pouvant atteindre des concentrations jusqu'à 20 ppb. Sous de telles conditions, la mesure d'OH peut être influencée de manière significative par une formation de radicaux OH dans la cellule de réaction par réaction entre les HO₂ présents dans l'air et NO [Heard et Pilling, 2003 ; Kukui et al., 2008]. La correction de cet effet a été réalisée à partir de la différence de signal d'OH pour deux différents modes de mesure : un mode « long » et un mode « court ». Ces deux modes diffèrent par le temps de conversion chimique employé, plus long pour le mode « long ». Pour la plupart du temps, cette correction a engendré une correction inférieure à 15%, mais pour certaines périodes sous des conditions de NO_x élevées, cette correction a représenté jusqu'à 35% de la mesure. Cette correction a engendré une hausse de l'incertitude dans la mesure d'OH en moyenne de moins de 5% (à 2σ) [Michoud et al., 2012].

2.4.3 L'instrument IU-FAGE

Au cours de la campagne CALNEX (voir chapitre 3), la mesure des radicaux OH et HO₂* (HO₂* = HO₂ + une fraction de RO₂) a été réalisée par l'instrument IU-FAGE, sur le site « CalNex-LA site », localisé à Pasadena, à environ 10km au Nord Est du centre-ville de Los-Angeles (« Downtown LA »). Cet instrument repose sur le principe de Fluorescence Induite par Laser à basse pression (FAGE), décrite dans la partie 2.4.1.1, avec un rayonnement à 308 nm pour à la fois l'excitation et la détection d'OH. Il a été développé par Sébastien

Dusanter à l'université de l'Indiana et est décrit en détail par Dusanter et al. (2009a). Cette partie a pour but de décrire les détails sur son installation et sur ses caractéristiques pendant la campagne CALNEX.

L'air ambiant était prélevé à travers un orifice de 0,6mm à une pression totale de 4 Torr. Les interférences dans le signal d'OH, dues à des formations d'OH dans l'instrument, ont été quantifiées par titration externe du OH ambiant en ajoutant un petit débit de perfluoropropylène (C_3F_6) au dessus de l'orifice de prélèvement. HO_2 est mesuré de la même façon qu'OH après conversion de celui-ci par ajout de NO. Des interférences dues à la décomposition de radicaux peroxy (RO_2) en HO_2 avant la détection conduisent à la mesure de HO_2^* plutôt que HO_2 seul [Fuchs et al., 2011]. Pendant CALNEX, les mesures de HO_2^* consistent en général en au moins 80% de HO_2 .

La ligne de prélèvement ainsi que la cellule de détection de l'instrument IU-FAGE étaient installées pendant la campagne au sommet d'une tour de 8m, alors que le laser et le système d'acquisition des données étaient situés dans un container au niveau du sol. Une fibre optique d'une longueur de 12 m permettait l'acheminement du rayonnement depuis le laser jusqu'à la cellule de détection. Avec ces dispositions, la limite de détection de l'instrument a été déterminée à $3,9 \times 10^5 \text{ molecule.cm}^{-3}$ pour un rapport signal sur bruit de 1. Les incertitudes (1σ) de la mesure résultant des incertitudes de calibration ont été estimées à 17% et 18% respectivement pour OH et HO_2 .

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre a été présenté le principe de mesure des différents composés gazeux et paramètres environnementaux qui ont été utiles à notre étude.

Ont été notamment présentées les mesures d'ozone par absorption UV, de COV par GC-FID online ou par prélèvement sur cartouches puis analyse en laboratoire, de NO_x par chimiluminescence à l'ozone et au luminol, du PAN par GC-ECD et du formaldéhyde par prélèvement et dérivatisation liquide ou solide à la DNPH. La mesure de l'acide nitreux par l'instrument NitroMAC basée sur une détection par HPLC après dérivatisation chimique a également été présentée, ainsi que l'optimisation de cette méthode par l'acquisition d'un module de prélèvement externe. Enfin, la mesure des fréquences de photolyse par des méthodes radiométriques et le principe de la mesure des radicaux, éléments clés de notre étude, ont été présentés. Toutes ces techniques ont été déployées sur le terrain pendant les

campagnes : MEGAPOLI été et MEGAPOLI hiver en région parisienne et CALNEX dans le Bassin de Los Angeles.

Au cours des campagnes MEGAPOLI, la plupart des instruments étaient déployés au sein d'un laboratoire mobile : le camion MILEAGE. Le laboratoire mobile MILEAGE est équipé de divers appareils de mesure, présentés dans ce chapitre, fixés au moyen de racks, d'un mât de prélèvement installé sur le toit du camion afin de ne pas capter l'air au sol, et enfin d'une station météorologique montée sur un mât pneumatique pouvant atteindre une hauteur de 9m (cf. Figure 2.26).

Les mesures que les trois campagnes ont permis de collecter représenteront un élément central des études réalisées dans ce manuscrit.

Chapitre 3 : Présentation des campagnes de mesures (MEGAPOLI et CalNEX)

Durant les dernières décennies, plusieurs campagnes, incluant la mesure des radicaux, ont été menées [Heard et Pilling, 2003]. Ces campagnes ont permis l'étude de la chimie radicalaire dans divers environnements et à divers moments de l'année. Ces études n'ont pourtant pas permis d'obtenir un consensus sur les manques et/ou les erreurs contenues dans les modèles de chimie atmosphériques disponibles qui sont eux mêmes représentatifs des connaissances du système chimique atmosphérique (cf. chapitre 1). Des études additionnelles à celles déjà effectuées sont donc nécessaires pour combler les incertitudes persistantes. Certains points non élucidés ont ainsi été identifiés dans le chapitre 1 : notamment sur la nature du bilan des radicaux dans les milieux suburbains, les méthodes utilisées pour estimer les concentrations des composés secondaires non mesurés lors de comparaisons entre simulations 0D et mesure de radicaux, les biais persistants dans les mécanismes chimiques ou encore les incertitudes liées à l'existence et la nature d'une potentielle source inconnue d'HONO. Pour apporter des éléments de réponse sur ces points, ce travail s'est appuyé sur un grand projet européen comportant deux campagnes de mesure (le projet MEGAPOLI), auxquelles est venue contribuer également une autre campagne d'envergure, en dehors de ce projet, dans le bassin de Los Angeles (la campagne CalNex). Ce chapitre se propose de présenter le projet MEGAPOLI et le projet CalNex, ainsi que les trois campagnes de terrain à partir desquelles mon travail de thèse s'est bâti. Une vue d'ensemble des conditions expérimentées au cours des trois campagnes sera également présentée afin de caractériser les environnements et les conditions dans lesquelles celles-ci se sont déroulées.

3.1 Le Projet MEGAPOLI

Le projet MEGAPOLI (Megacities : Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLLution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation) est un projet européen FP7 (7th Framework Program) visant à améliorer la description de l'impact des mégacités sur la qualité de l'air, la composition chimique de la troposphère et le climat.

3.1.1 Présentation du projet MEGAPOLI

3.1.1.1 Contexte Scientifique et Objectifs

De nos jours, une part importante de la population mondiale vit en zones urbaines. Ces zones urbaines se développent de plus en plus (cf. Figure 3.1). Un rapport des Nations Unies [United Nations, 2011] rapporte notamment qu'en 50 ans, la population mondiale vivant dans des zones urbaines est passée de 30 à 50% et pourrait atteindre 70% en 2050.

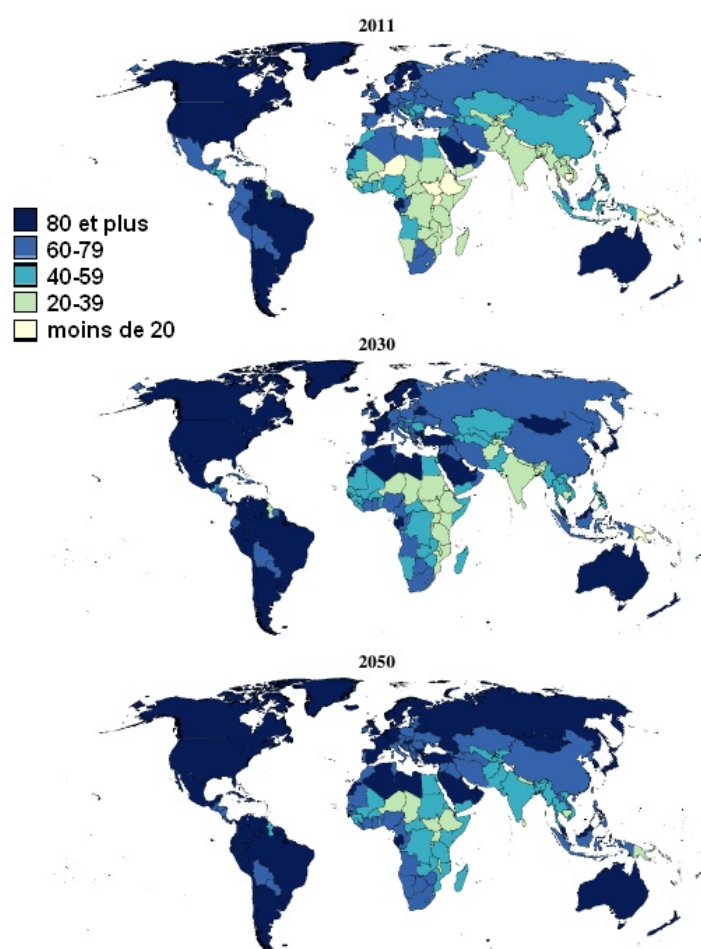


Figure 3.1 : Pourcentage de la population mondiale vivant en zone urbaine [United Nations, 2011]

Parmi ces zones urbaines, une vingtaine de villes possèdent une population excédant les 10 millions d'individus et une trentaine d'autres ont une population dépassant les 7 millions d'habitants. Le nombre de ces villes est en constante augmentation et devrait continuer à croître. D'après les Nations Unies, une mégacité est une ville dont la population excède les 10

millions d'habitants, mais aucune définition formelle n'existe pour ce terme. Celui-ci est utilisé pour caractériser une zone urbaine à forte densité de population. En Europe occidentale, quatre régions ou zones démographiques peuvent être qualifiées par ce terme : Paris, Londres, la région de la Ruhr et la vallée du Pô.

La concentration d'activités au sein de ces zones, et donc l'augmentation de l'intensité des émissions de polluants qui en résulte pose un problème majeur pour la qualité de l'air et donc la santé publique à l'échelle de la ville mais aussi à des échelles régionales ou globales.

En effet, à l'échelle locale, des études ont montré qu'une pollution très importante en polluants gazeux (NO_x , COV...) mais aussi en particules fines pouvait avoir lieu dans les mégapoles [Baldasano et al., 2003 ; Molina et al., 2007 ; Molina et al., 2010] notamment dans les pays en voie de développement. Ces épisodes de pollution peuvent même dépasser assez largement les normes de qualité de l'air ayant cours en Europe ou aux Etats-Unis, notamment pour les grandes villes d'Asie et d'Amérique centrale [Baldasano et al., 2003].

A des échelles plus larges (régionale et globale), le transport et la transformation de polluants émis en grande quantité dans les mégapoles peut avoir un impact non négligeable sur la composition chimique et le climat [Molina et Molina, 2004 ; Lawrence et al., 2007]. En effet, lors du transport de cette pollution, des polluants secondaires tels que l'ozone ou les Aérosols Organiques Secondaires (AOS) se forment dans les panaches de ces mégacités. Ces polluants secondaires en plus d'être nocifs pour la santé peuvent avoir un impact sur le climat, l'ozone étant un gaz à effet de serre et les AOS pouvant agir sur le rayonnement descendant et ascendant et pouvant servir de noyaux de condensation pour les nuages.

Dans ce contexte, le projet MEGAPOLI poursuit trois objectifs principaux :

- Evaluer l'impact des mégacités sur la qualité de l'air et la composition chimique de l'atmosphère à toutes les échelles : locale, régionale et globale.
- Quantifier les Rétroactions entre la composition chimique de l'atmosphère à l'échelle régionale et le changement climatique à l'échelle locale et globale.
- Développer des outils de modélisation intégrés pour la prédiction de la qualité de l'air et pour l'élaboration des stratégies de réduction des émissions.

Pour répondre à ces objectifs, plusieurs questions scientifiques peuvent être posées :

- Q1 : Quel est le changement d'exposition des populations aux polluants majeurs, du fait de la migration des populations vers les mégacités ? Quels sont les impacts sur la santé de cette exposition ? (Objectif 1)
- Q2 : Comment les mégacités affectent la qualité de l'air à des échelles régionale et globale ? Quel est l'influence pour les polluants majeurs (O₃, particules...) ? (Objectif 1)
- Q3 : Quelles sont les transformations chimiques ou physiques majeures pour les polluants au sein du panache des mégacités ? Qu'arrive-t-il aux Aérosols Organiques Secondaire (AOS), aux Composés Organiques Volatils (COV) ? (Objectif 1)
- Q4 : Les inventaires d'émission disponibles pour les mégacités en Europe et dans le monde sont-ils fiables ? Quelles sont les principales erreurs ? (Objectif 1)
- Q5 : Quelle est l'importance de l'impact des mégacités sur le climat aux échelles régionale et globale ? (Objectif 2)
- Q6 : Comment la croissance des mégacités va affecter dans le futur le climat aux échelles globale et régionale ? (Objectif 2)
- Q7 : Quel est l'impact des processus dynamique de grande échelle sur la pollution de l'air au sein des mégacités ? (Objectif 2)
- Q8 : Quelles sont les principales rétroactions entre la qualité de l'air, le climat local et le changement climatique global, du point de vue des mégacités ? Par exemple, comment le changement climatique global va-t-il affecter la qualité de l'air au sein des mégacités ? (Objectif 2)
- Q9 : Comment les mégacités devraient être représentées dans les modèles de chimie-transport (en terme d'émission, de processus internes aux mégacités, de météorologie...) ? (Objectif 3)
- Q10 : Quels types d'outils de modélisation devraient être utilisés pour des simulations multi-échelles d'interaction qualité de l'air-climat ? (Objectif 3)
- Q11 : Quelles mesures politiques sont envisageables et susceptibles d'influencer les émissions de polluants et de gaz à effet de serre dans les mégacités ? Comment ces mesures peuvent elles être évaluées ? (Objectif 3)

3.1.1.2 Organisation du projet MEGAPOLI

Pour répondre à ces objectifs et questions, le projet MEGAPOLI comprend la participation de 23 laboratoires ou organisations provenant de 11 pays différents et travaillant sur la recherche sur la pollution atmosphérique, la météorologie et/ou le climat. Ceci fait de MEGAPOLI un projet de grande envergure permettant de répondre à d'ambitieux objectifs et à un questionnement scientifique large. Afin d'y répondre, le projet s'articule en 9 groupes de travail différents mais ayant des connexions entre eux (cf. Figure 3.2).

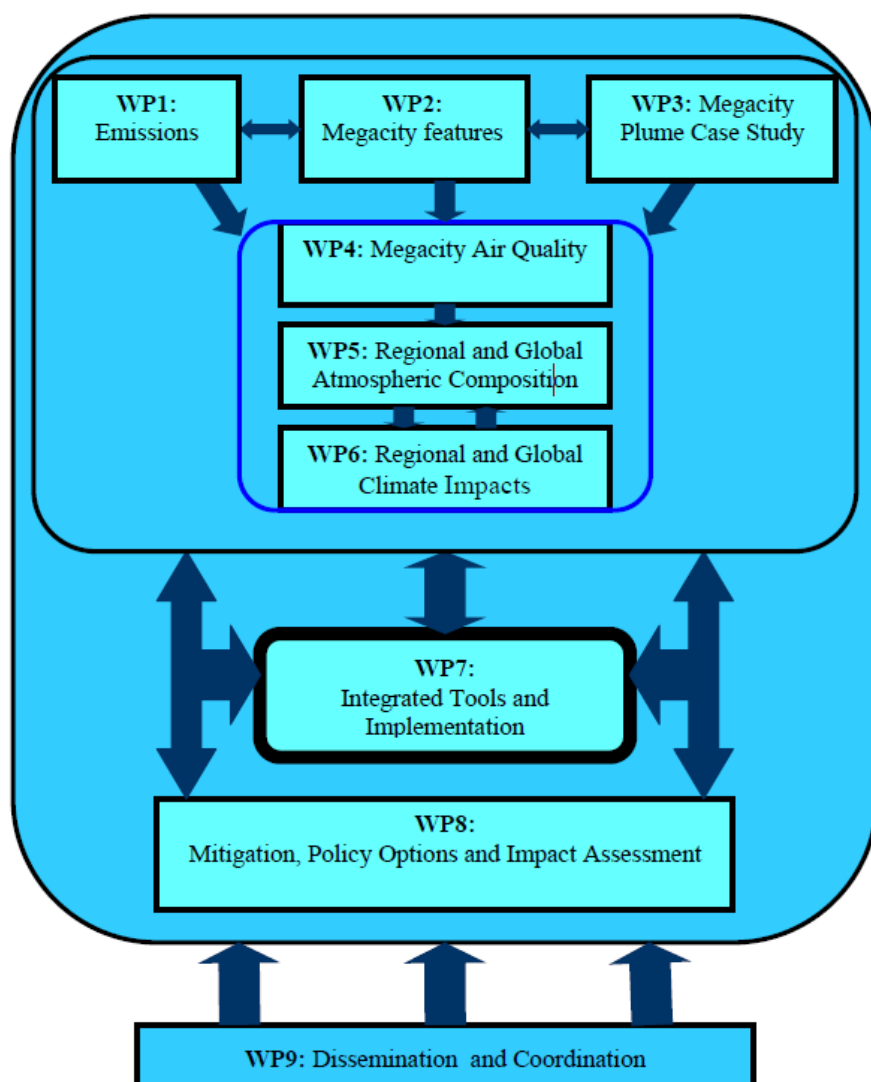


Figure 3.2 : Organisation de MEGAPOLI en Groupe de travail

Au sein du projet, la première étape déterminante est la construction d'inventaires d'émissions d'espèces gazeuses et d'aérosols et l'anticipation de l'évolution de ces émissions dans le futur via l'édification de scénarios d'émissions. Cette première étape représente un élément d'entrée clé pour les autres tâches du projet. Les émissions sont le sujet traité par le groupe de travail 1, et sont connectées aux autres aspects du projet comme le montre la Figure 3.2.

Le groupe de travail 2 se concentre sur les aspects des mégacités elle-mêmes (i.e. morphologie des villes), en étudiant plus spécifiquement les processus se déroulant dans la canopée et la couche limite urbaine. Ces processus sont responsables du transport aérien et de la transformation des polluants mais également du climat urbain. Ce groupe de travail a pour but de développer des bases de données de morphologie et de classification des types de surfaces pour les mégacités, ainsi que de développer des bases de données et des paramétrisations pour les processus se déroulant dans la couche limite urbaine des mégacités. Ces bases de données et paramétrisations seront ensuite utilisées dans les modèles de chimie-transport régionaux ou globaux.

Le groupe de travail 3 se concentre sur la caractérisation des niveaux d'aérosols et de polluants gazeux ou de précurseurs gazeux d'aérosols pour des sites urbains ou non-urbains contrastés. Ce groupe de travail se traduit par des campagnes de terrain ayant pour but d'examiner l'évolution des niveaux d'aérosols et des interactions gaz-aérosols au sein du panache de la mégapole parisienne. Ce travail de thèse se positionne dans ce groupe de travail et participe ainsi à la réalisation des objectifs propres à ce groupe (voir par ailleurs partie 3.1.2).

Le groupe de travail 4 a pour objectif d'améliorer la compréhension et la modélisation des impacts des émissions des mégacités sur la qualité de l'air des zones urbaines et environnantes. Les impacts aux échelles continentale et globale des mégacités sur la composition de l'atmosphère et sur le climat sont étudiés dans les groupes de travail 5 et 6. Ces groupes de travail considèrent aussi les effets du climat futur et des scénarios d'émissions futurs.

Les informations tirées des groupes de travail 1 à 6 sont implémentées dans les groupes de travail 7 et 8. Le groupe de travail 7 utilise les informations et les développements de modèle réalisés dans les groupes de travail 1 à 6, pour développer des outils intégrés pour la prédiction des impacts des mégacités sur la qualité de l'air. De plus, les résultats des modélisations atmosphériques et climatiques sont utilisés pour estimer (d'un point de vue monétaire) les impacts des mégacités sur la santé humaine, les écosystèmes et le changement climatique grâce à des outils développés dans le groupe de travail 8. Finalement, le groupe de travail 8 se concentre sur les impacts des scénarios de développement futur des mégacités, en utilisant des émissions, pour ces scénarios, fournies par le groupe de travail 1. Ce groupe de travail a pour but de comparer les différents scénarios de développement et les mesures politiques possibles et d'évaluer leurs impacts.

Enfin, le groupe de travail 9 réalise les tâches de coordination des différents autres groupes de travail. Il a également pour but de transmettre les résultats du projet aux commissions, aux politiques et au grand public.

3.1.2 Les campagnes MEGAPOLI

Les campagnes de terrain dans le cadre du projet MEGAPOLI s'inscrivent au cœur du groupe de travail 3. Elles se sont déroulées en région parisienne en 2009/2010. L'agglomération parisienne a été choisie pour diverses raisons :

- Elle représente une source importante de pollution anthropique
- Elle est entourée de zones rurales ce qui rend aisé le suivi et l'étude de son panache (pas de problème particulier engendré par la topologie environnante).
- Les coûts logistiques de telles campagnes sont moindres que si les campagnes s'étaient déroulées hors d'Europe.
- La présence d'un réseau dense de surveillance de la qualité de l'air (AIRPARIF) ainsi que l'existence de campagnes passées (ESQUIF [Menut et al., 2000]) sont profitables à ces campagnes

En plus des objectifs présentés dans la section précédente, ces campagnes visaient des objectifs propres, et pour cela, 4 tâches majeures avaient été définies :

- i) Etudier la variabilité de la composition chimique et des propriétés physico-chimiques de l'aérosol.
- ii) Mieux déterminer les sources primaires de l'aérosol carboné (organique et élémentaire) et de ses précurseurs.
- iii) Quantifier la formation de l'Aérosol Organique Secondaire à partir des COV.
- iv) Créer une base de données intégrées qui servira à évaluer les modèles de chimie transport.

Pour répondre à ces objectifs, deux campagnes de terrain se sont déroulées en région parisienne : une en Juillet 2009, qui sera appelée ici campagne MEGAPOLI été ; et une en hiver 2009/2010, entre le 15 Janvier et le 15 Février, qui sera appelée ici campagne

MEGAPOLI hiver. Ces campagnes comportaient toutes les deux un volet « sol » et un volet « aéroporté ». Mon travail de thèse s'incluait dans les tâches iii) et iv). En effet, j'ai participé aux campagnes de mesure et ainsi participé à la création de la base de données intégrées (pour la partie gazeuse) qui a permis d'évaluer les modèles de chimie transport (tâche iv)). De plus, comme il a été illustré dans le chapitre 1, la chimie radicalaire est le moteur permettant l'oxydation des composés primaires en composés secondaires. Cette oxydation qui se fait en plusieurs étapes permet la formation de composés de plus en plus fonctionnalisés jusqu'à aboutir à la possible formation d'aérosol organique secondaire. L'étude de la chimie radicalaire est donc essentielle à la compréhension des processus responsables de la formation des AOS à partir des COV (tâche iii)).

3.1.2.1 Déroulement des campagnes

3.1.2.1.1 Volet « sol »

Le volet « sol » des campagnes MEGAPOLI, s'articulait autour de trois sites de mesure au sein de l'agglomération parisienne. Le premier site était localisé au LHVP (Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris) au centre de Paris dans le XIII^e arrondissement (48,829N, 2,359E). Le bâtiment du LHVP est situé au bord d'un petit parc et à 400 m de la place d'Italie où 7 grandes avenues parisiennes se rejoignent [Freutel et al., 2012]. Ce site est qualifié par Airparif comme site urbain de fond (<http://www.airparif.asso.fr/stations/index/#PA13>).

Le deuxième site était localisé sur un site suburbain situé au SIRTA (« Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique ») [Haeffelin et al., 2005 ; Pietras et al., 2007]. Le SIRTA est un observatoire national français dédié à la recherche sur les nuages et les aérosols situé sur le campus de l'école Polytechnique à Palaiseau, dans une zone suburbaine à 14km au sud-ouest de Paris (48.718N, 2.207E) [Haeffelin et al., 2005]. Ce site est entouré par des champs à l'ouest et au nord-ouest et par des villes de banlieues dans les autres directions (Massy, Palaiseau) dont les centres-villes sont situés de 1 à 3 km du site [Freutel et al., 2012]. Les principales voies rapides se situent entre 3 et 6km du site dans toutes les directions, et une route moins fréquentée est située à environ 200m de distance.

Le troisième site était situé sur un site suburbain au nord-est du centre de Paris au golf départemental de la poudrerie (48,935N, 2,547E). Le site de mesure était situé sur un parking entouré au nord par un golf et un parc arboré et au sud par une route à fréquentation moyenne à environ 30 m [Freutel et al., 2012].

L'agencement de ces sites (cf. Figure 3.3) a été choisi afin de permettre le suivi des masses d'air circulant selon un axe nord-est/sud-ouest. Ce type de circulation de masses d'air est rencontré en condition anticyclonique. Dans ces conditions, les masses d'air passent dans un premier temps au dessus du site du golf de la poudrerie en amont de Paris. Elles passent ensuite au dessus de l'agglomération parisienne, où elles se chargent en théorie en polluants primaires émis en grande quantité, puis se dirigent vers le SIRTa après quelques heures permettant leur évolution chimique.

En plus de ces sites au sol, des plateformes mobiles (voir photo en Figure 3.4) étaient déployées au nombre de trois en été et de deux en hiver. Ces plateformes mobiles consistaient en des camions de recherches équipés d'instruments de mesure à la fois pour les gaz et les particules. Ces camions permettaient notamment d'échantillonner les masses d'air au sein du panache parisien ou en amont de l'agglomération parisienne pour documenter l'évolution des polluants dans le panache. En dehors des alertes (voir section 2.1.2.1.2), ces plateformes étaient basées au niveau des deux sites de mesure suburbains.

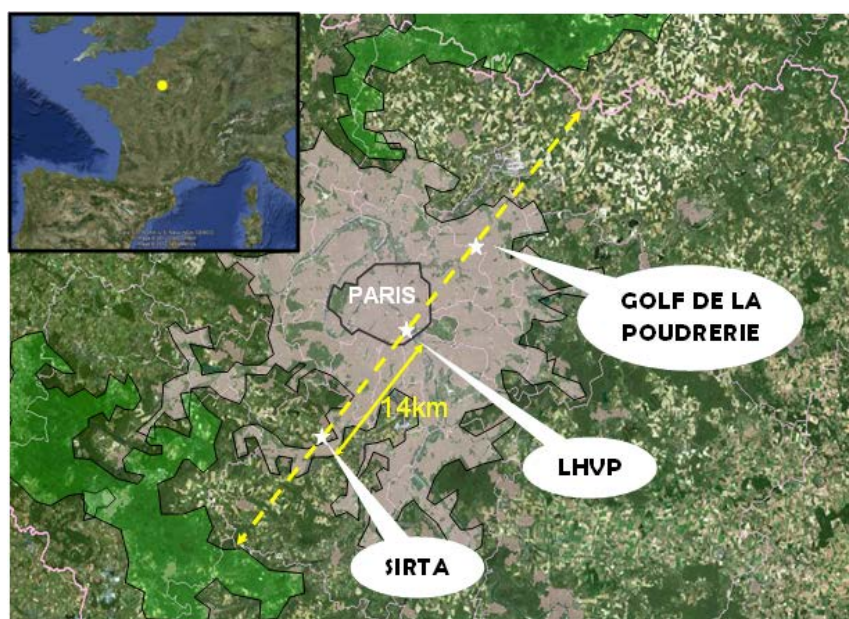


Figure 3.3 : Les sites de mesure au sol durant les campagnes MEGAPOLI

3.1.2.1.2 Volet « aéroporté »

Le volet « aéroporté » était de nature différente au cours des deux campagnes MEGAPOLI. Durant la campagne été, celui-ci consistait en l'avion de recherche français ATR-42 (voir photo en Figure 3.4) opéré par le Service des Avions Français Instrumentés pour la Recherche en Environnement (SAFIRE) et fortement instrumenté, alors qu'au cours de la campagne

hiver, celui-ci se composait de l'avion de recherche français Piper-Aztec toujours opéré par SAFIRE mais bien plus modestement instrumenté. Ces deux avions étaient basés à l'aérodrome de Cergy-Pontoise situé au nord-ouest de Paris. Ici, nous ne détaillerons uniquement que l'aspect aéroporté pour la campagne été.

Ce volet « aéroporté » avait pour but plus spécifique de documenter la formation de l'AOS au sein du panache de l'agglomération parisienne, l'évolution de la composition chimique dans le panache et la formation d'oxydant (capacité oxydante). Pour ce faire, la caractérisation de la composition chimique de la phase gazeuse, de la physico-chimie de l'aérosol (nombre, granulométrie, composition chimique, hygroscopicité), et des propriétés optiques de l'aérosol ont été nécessaires. Ces caractérisations ont été réalisées en embarquant au sein de l'ATR-42 un grand nombre d'instruments permettant ces mesures (AMS (Aérosol Mass Spectrometer), néphélomètre, aéthalomètre, des compteurs de particules (CPC), SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer), PTRMS pour les COV et aussi des prélèvements sur cartouches, l'instrument MONA pour la mesure des NO_x et NO_y et des analyseurs d'O₃ et CO...).



Figure 3.4 : Photo de l'ATR-42 et des trois plateformes mobiles déployées durant MEGAPOLI été

Afin de répondre aux objectifs, des vols permettant des coupes du panache à différentes distances de l'agglomération ont été réalisés. En effet, les vols ont été réalisés en peigne avec des transects perpendiculaires à la direction du panache, après la réalisation d'un tour autour de Paris (cf. Figure 3.5).

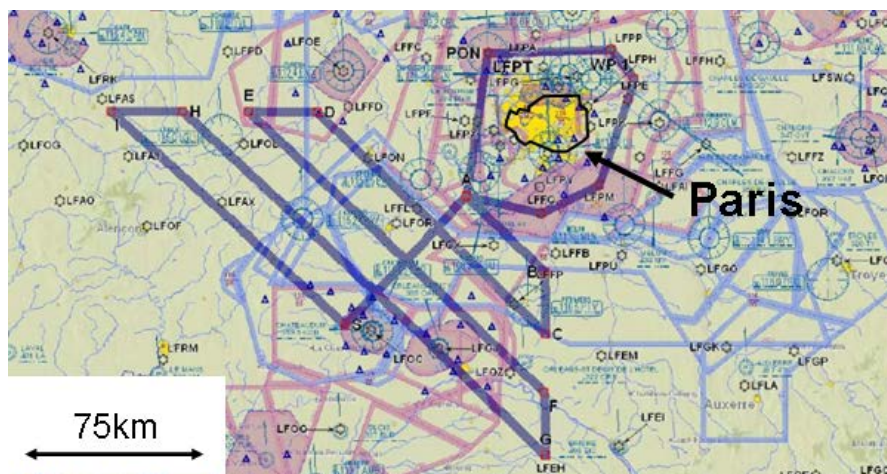


Figure 3.5 ; exemple de plan de vol pour le secteur sud-ouest

En tout, il y a eu des vols dans 4 secteurs différents. Chaque vol était décidé 48h en avance avec dépôt du plan de vol, puis était confirmé le matin du vol. Les décisions des vols se faisaient donc par déclenchement d'alerte en fonction des simulations du modèle PREV'AIR (<http://www.prevoir.org/>), 48h à l'avance. Au final, au cours de la campagne été, 11 vols ont été réalisés (1 pour le secteur sud-ouest, 2 pour les secteurs nord-est et 4 respectivement pour les secteurs nord et est), permettant l'échantillonnage du panache parisien dans des conditions contrastées [Freney et al., en cours de soumission 2012].

3.1.2.2 La campagne MEGAPOLI été au SIRTa

Au cours de ma thèse, je me suis exclusivement intéressé aux données acquises sur le site du SIRTa, dans le cadre des campagnes MEGAPOLI. Une vue d'ensemble du dispositif ainsi que des résultats obtenus pour ce site durant la campagne MEGAPOLI été sont présentés ici, afin de décrire les conditions rencontrées.

3.1.2.2.1 Dispositif de mesure au SIRTa durant la campagne MEGAPOLI été

Au cours de la campagne été, un grand nombre de mesures a été effectué au SIRTa. Les instruments et techniques déployés pour ces mesures ont été présentés dans le chapitre 2 et sont listés dans la Tab 3. 1. Il y avait notamment des mesures de radicaux (OH et radicaux peroxy), de NO_x , O_3 , CO, PAN, HONO, HCHO et autres carbonylés, de COV (de C_3 à C_{16}), de fréquences de photolyse ($J(\text{O}^1\text{D})$, $J(\text{NO}_2)$, $J(\text{HONO})$), de paramètres environnementaux (HR, T, P, vitesse et direction du vent), de hauteur de couche limite et de surface totale

d'aérosols. En plus de toutes ces mesures, un grand nombre d'instruments pour caractériser la phase aérosol était aussi déployé (non listé ici). Ceux-ci permettaient à la fois de renseigner les informations sur le nombre, la masse, la taille, la composition chimique et les propriétés optiques des aérosols.

Espèces	Resolution temporelle (min)	incertitudes à 2σ (%)	Limite de détection	Technique de mesure	Institutions
OH	5	35	$3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$	CIMS SAMU	LATMOS
RO _x	5	45	10^6 cm^{-3}	CIMS SAMU	LATMOS
NO	1	5	0.5 ppb	Chimiluminescence à l'O ₃	LISA
NO ₂	1	5	0.5 ppb	Chimiluminescence au luminol	LISA
O ₃	1	5	1 ppb	Absorption UV	LISA
CO	15	10	1 ppb	GC-RGD	LSCE
PAN	15	10	10 ppt	GC-ECD	LISA
HONO	10	12	5-10 ppt	Dérivatisation chimique (SA/NED) / HPLC (NITROMAC)	LISA
HCHO, autres composés oxygénés	180	25	10 ppt	Cartouches DNPH	EMD, LISA
COV (C ₃ -C ₉)	30	15	50-100 ppt	GC-FID (Airmovoc)	LISA
COV (C ₇ -C ₁₆)	180	25	10 ppt	Cartouches au charbon actif	EMD, LISA
Surface totale des aérosols	1	n.c.	nc	APS (Aerosol Particle Sizer)	PSI
Fréquences de photolyse (J(NO ₂), J(O ¹ D), J(HONO))	1-10	20-25	10^{-7} - $5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	Filtro-radiometres , spectroradiometre (LI-1800)	LISA
HR, Temperature, Pression, vitesse du vent, direction du vent	1	n.c.	nc	Station météo (Young)	LISA
Hauteur de couche limite	60	n.c.	nc	Lidar	LMD

Tab 3. 1 : Mesures effectuées et techniques de mesure déployées pendant la campagne MEGAPOLI été au SIRTa [Michoud et al., 2012].

3.1.2.2.2 Aperçu général des résultats au SIRTa durant la campagne MEGAPOLI été

Les concentrations d'espèces inorganiques (NO_x , O_3 et HONO) et d'espèces radicalaires (OH et RO_2) mesurées entre le 9 et le 26 Juillet 2009 sont présentées en Figure 3.6 avec les données de $J(\text{O}^1\text{D})$ et de direction du vent.

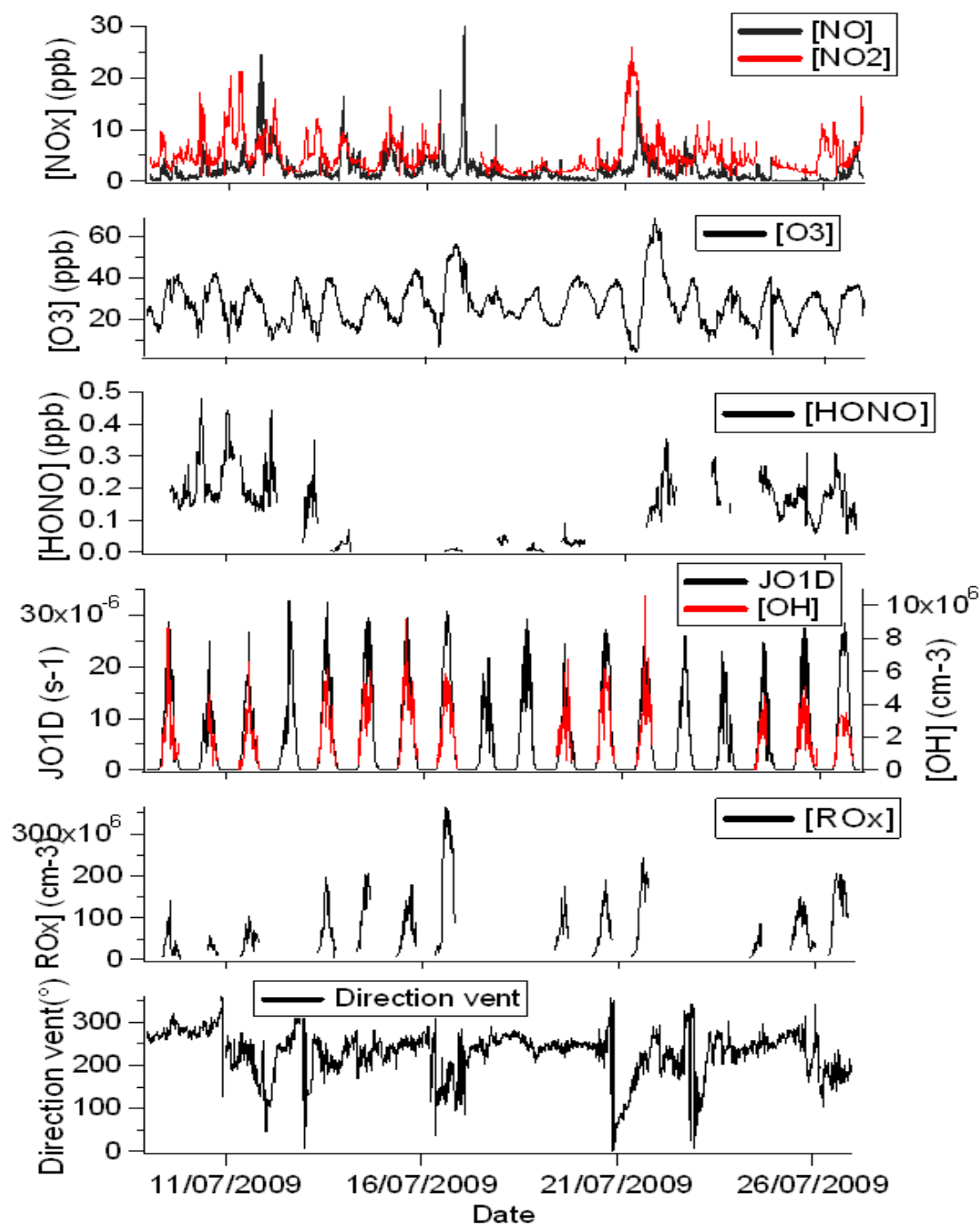


Figure 3.6 : Mesures de NO_x , O_3 , HONO, $J(\text{O}^1\text{D})$, OH, RO_x et direction du vent durant la campagne MEGAPOLI été au SIRTa [Michoud et al., 2012]

Ces données sont interpolées ou moyennées afin d'obtenir une base de données avec un pas de temps homogène de 10min. Durant la campagne été, des conditions avec un temps nuageux prévalaient avec des températures comprises entre 10 et 32°C pour les rares journées ensoleillées. Le vent provenait majoritairement des secteurs ouest et sud-ouest amenant des masses d'air océaniques propres. Ces conditions ont donc rendu difficile, voire impossible l'étude sur l'évolution du panache parisien sur ce site de mesure, qui faisait partie des objectifs de la campagne.

Quelques rares événements avec le vent provenant des secteurs Est et Nord-Est résultaient néanmoins en des masses d'air plus chargées en pollution. Ceci est dû au fait qu'elles provenaient de zones plus urbaines ou du moins qu'elles avaient séjourné plus longtemps au dessus du continent avant d'atteindre le site du SIRTa [Freutel et al., 2012]. C'est notamment le cas pour le 21 Juillet avec des concentrations maximales en polluants plus intenses : respectivement 25 ppb, 70 ppb, et $1,06 \times 10^7$ molecule cm^{-3} pour NO_2 , I°O_3 et OH.

Durant l'ensemble de la campagne, OH et RO_2 présentent un profil journalier typique (en cloche) avec des maxima compris respectivement entre $(3,5-10,1) \times 10^6$ molecule. cm^{-3} et $(0,5-3,5) \times 10^8$ molecule. cm^{-3} .

Les profils journaliers moyennés toutes les 10 min pour ces mêmes espèces et pour la même période sont présentés en Figure 3.7. Les barres d'incertitudes présentes sur la Figure 3.7 représentent l'écart type des données sur l'ensemble de la période étudiée (09-26 juillet). Elles représentent donc la variabilité des données d'un jour à l'autre.

Le profil journalier moyen d'OH est un profil typique en forme de cloche avec un maximum de $4,2 \times 10^6$ molecule. cm^{-3} aux alentours de 13:30 heure locale. La variation diurne de $\text{J}(\text{O}^1\text{D})$ était similaire à celle d'OH avec un maximum journalier d'environ $2,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ aux alentours de 14:00 heure locale.

L'ozone présente également un profil journalier typique en forme de cloche avec un maximum journalier d'environ 38 ppb aux alentours de 17:00 heure locale. Les profils de NO et NO_2 présentent deux maxima le matin et l'après-midi correspondant aux heures de pointes de circulation. Ces maxima sont respectivement de 4 ppb et 8 ppb pour NO et NO_2 et correspondent aux pics du matin aux alentours de 7:00-8:00 heures locales.

Les niveaux de concentrations d'HONO étaient très variables durant la campagne, pouvant atteindre jusqu'à 500 ppt. Le profil journalier moyen connaît un maximum de 210 ppt aux environs de 9:00 heure locale. En réalité, les concentrations d'HONO s'accumulent pendant la

nuit pour atteindre un maximum le matin, puis celles-ci diminuent en raison de la photolyse rapide de ce composé, ce qui dénote d'une évolution journalière typique des concentrations d'HONO.

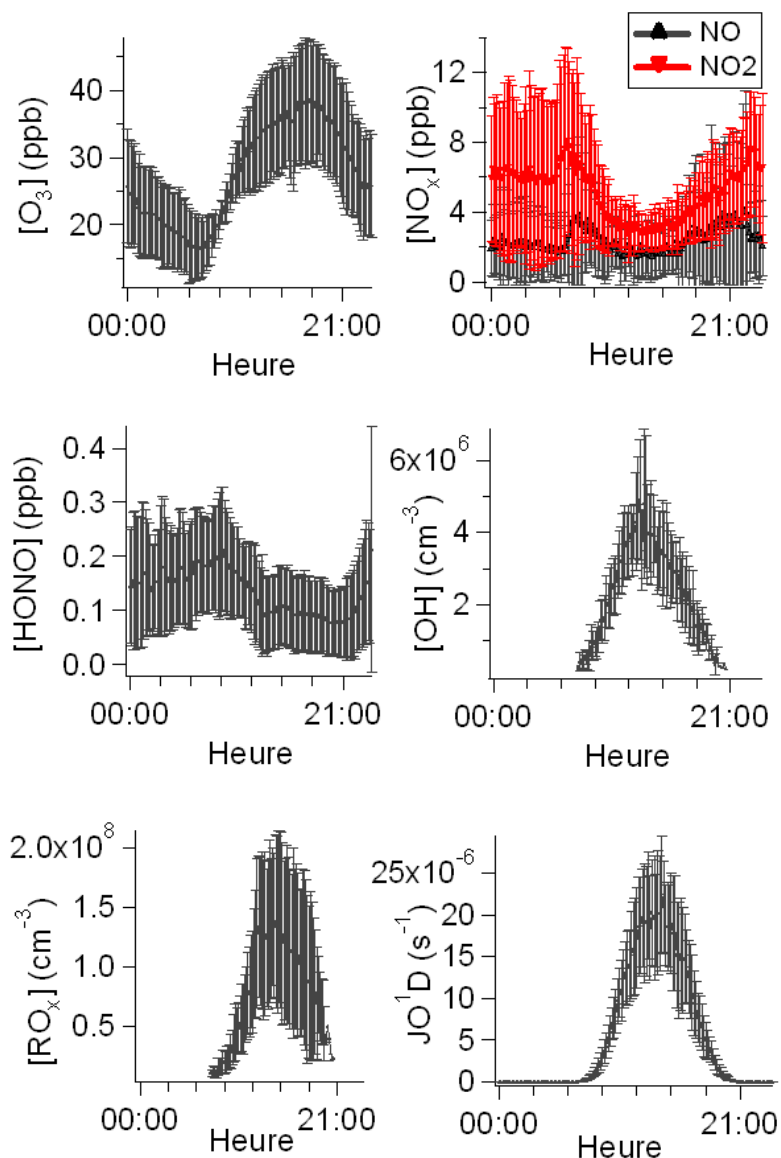


Figure 3.7 : Profils journaliers moyens d' O_3 , NO_x , HONO, OH, RO_x et $J(O^1D)$ moyennés toutes les 10min (campagne MEGAPOLI été) [Michoud et al., 2012].

Pendant la campagne MEGAPOLI été, le site du SIRTa a donc été caractérisé par des niveaux de NO_x intermédiaires (en moyenne 7 ppb de NO_x avec un écart type de 5 ppb, 2,3 ppb et 5,1 ppb en moyenne respectivement pour NO et NO_2) et des niveaux d'ozone faibles (30 ppb en moyenne avec un écart type de 10 ppb) en raison du temps qui était nuageux. Ceci est comparable avec des observations faites sur un autre site suburbain en

Angleterre, situé à Writtle-college à 40 km au Nord-Est de Londres au cours de la campagne TORCH en 2003 [Emmerson et al., 2007]. En effet, les auteurs ont observé des niveaux de NO similaires (2,9 ppb en moyenne), mais des niveaux de polluants secondaires supérieurs, i.e. NO₂ et O₃ (respectivement 7,9 ppb et 46 ppb pour NO₂ et O₃ en moyenne). Cette différence dans le niveau des oxydants (NO₂ et O₃) peut notamment s'expliquer par des niveaux d'ensoleillement différents. En effet, l'été 2003 en Europe a été marqué par une forte canicule, été de la campagne TORCH, alors que le temps était plutôt nuageux durant la campagne MEGAPOLI été. Les niveaux de NO_x et d'ozone rencontrés durant la campagne MEGAPOLI été sont aussi très proches de ceux observés durant la campagne PUMA [Emmerson et al., 2005a], qui s'est déroulée à 4 km au Sud-Ouest du centre ville de Birmingham. En effet, des niveaux similaires sont observés durant la campagne PUMA lorsque des masses d'air océaniques provenant de l'ouest arrivent sur le site de mesure (2,7 ppb, 6,6 ppb, 29 ppb respectivement pour NO, NO₂ et O₃). En revanche, au cours de cette campagne, lorsque les masses d'air proviennent du secteur est et sont donc passées au dessus du centre ville de Birmingham avant d'atteindre le site de mesure, des niveaux de NO_x et d'O₃ supérieurs à ceux rencontrés durant MEGAPOLI été sont observés (4,2 ppb, 14,4 ppb et 41,2 ppb respectivement pour NO, NO₂ et O₃). Ces comparaisons tendent donc à confirmer le caractère suburbain du site du SIRTa durant la campagne MEGAPOLI été.

L'ensemble des COV mesurés durant MEGAPOLI été (exception faite des alcanes de plus de 12 atomes de carbone) est listé dans la Tab 3. 2. Y sont renseignés également les maxima, les moyennes et les médianes des concentrations de ces composés durant la campagne MEGAPOLI été (entre le 09 et le 26 Juillet).

Nom de l'espèce	Resolution temporelle de la mesure (min)	Rapport de mélange (ppb)		
		Max	Moyenne	Mediane
Isobutene	30	2.5	0.52	0.32
Isobutane	30	0.78	0.25	0.2
Butane	30	2.2	0.32	0.24
Isoprene	30	2.7	0.34	0.25
Isopentane	30	2	0.28	0.17
Pentane	30	0.9	0.17	0.12
Toluene	180	0.84	0.16	0.13
Hexane	30	0.27	0.1	0.09
Ethylbenzene	180	0.12	0.03	0.02
M-Xylene	180	0.15	0.03	0.02

O-Xylene	180	0.13	0.03	0.03
P-Xylene	180	0.15	0.03	0.02
Nonane	180	0.07	0.01	0.01
α -Pinene	180	0.23	0.04	0.03
β -Pinene	180	0.03	0.01	0.01
Decane	180	0.11	0.02	0.02
Undecane	180	0.07	0.02	0.01
Dodecane	180	0.12	0.02	0.01
Formaldéhyde	180	10.7	1.67	1.36
Acétaldéhyde	180	3.2	0.56	0.48
Glyoxal	180	0.41	0.03	0.02
Acrolein	180	0.09	0.01	0.01
Propanal	180	0.42	0.05	0.04
Acetone	180	6	1.2	1.1
MethylGlyoxal	180	0.4	0.05	0.04
Methacrolein	180	0.41	0.05	0.03
Butenone	180	1.6	0.3	0.25
Butanal	180	0.05	0.01	0.01
Butanone	180	8.6	1.7	1.5
3-Methylbutanal	180	0.15	0.02	0.01
Pentanal	180	0.08	0.01	0.01
Hexanal	180	0.57	0.04	0.02
Benzaldéhyde	180	0.31	0.02	0.02

Tab 3. 2 : Liste des COV mesurés durant la campagne MEGAPOLI été [Michoud et al., 2012].

En moyenne, les concentrations de COV rencontrés au cours de cette campagne étaient très faibles. Ait-Helal et al. (2012) ont notamment comparé les concentrations de COV rencontrées au cours de cette campagne avec celles d'autres sites. Pour ce faire, ils se sont appuyés sur les concentrations moyennes de toluène et de i-pentane pour cette campagne sur ce site et pour d'autres sites, ces deux composés étant des marqueurs de sources d'émissions de véhicules et d'évaporation (sources anthropiques). Comparées à des niveaux rencontrés en milieu urbain, les concentrations moyennes de toluène et de i-pentane durant la campagne MEGAPOLI été sont très inférieures (un ordre de grandeur) [Ait-Helal et al., 2012 et références incluses]. Celles-ci sont plus proches de concentrations moyennes rencontrées pour des sites ruraux français [Sauvage et al., 2009 ; Ait-Helal et al., 2012]. Ces concentrations faibles de COV ne sont donc pas en accord avec la qualification de site suburbain du SIRTA, même si elles peuvent s'expliquer par l'origine des masses d'air majoritairement océaniques qui ont transité par le SIRTA durant cette campagne [Ait-Helal et al., 2012 ; Freutel et al., 2012].

3.1.2.2.3 Corrélation entre OH et $J(O^1D)$ durant la campagne MEGAPOLI été au SIRTa

La corrélation entre OH et $J(O^1D)$ peut également nous informer sur le milieu dans lequel l'expérience s'est déroulée et notamment sur la relation entre production d'OH et processus photochimique, tel que la photolyse de l'ozone, de l'acide nitreux ou bien des composés carbonylés [Ehhalt et Rohrer, 2000 ; Holland et al., 2003]. En effet, comme discuté dans la section 2.1.2.2.2, les variations journalières d'OH et de $J(O^1D)$ présentent un profil similaire. La corrélation entre concentrations d'OH et $J(O^1D)$ est présentée dans la Figure 3.8.

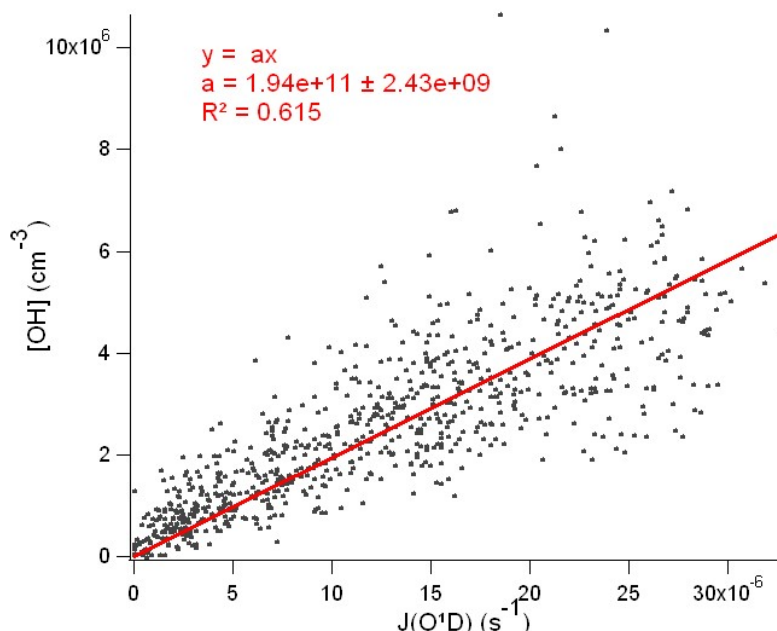


Figure 3.8 : Corrélation entre concentrations d'OH et $J(O^1D)$ durant la campagne MEGAPOLI été au SIRTa (entre le 09 et le 26 Juillet 2010) [Michoud et al., 2012].

Une bonne corrélation ($R^2 = 0,62$) est trouvée entre OH et $J(O^1D)$. Le coefficient de corrélation est cohérent avec ceux trouvés dans la littérature [Creasey et al., 2001 ; Ren et al., 2005]. De meilleures corrélations sont trouvées pour des environnements ruraux comme par exemple durant la campagne BERLIOZ [Holland et al., 2003] ou lors d'une campagne de terrain sur un site peu pollué au nord-est de l'Allemagne [Ehhalt et Rohrer, 2000] avec des coefficients de corrélation R^2 pouvant atteindre 0,8. Dans leur analyse des données d'OH, Smith et al. (2006) ont observé qu'une relation de la forme $OH = a J(O^1D)^b$, résultait en une meilleure corrélation qu'une simple relation linéaire. Ils expliquent cela du fait que le paramètre b permettrait de mieux incorporer, à la relation entre OH et $J(O^1D)$, les influences

d'autres sources d'OH telles que les photolyses d'HONO et d'HCHO. Dans notre cas, aucune amélioration significative de la corrélation entre OH et $J(O^1D)$ n'a été observée, le coefficient de corrélation R^2 passant de 0,62 pour une relation linéaire à 0,65 pour une relation de la forme $OH = a J(O^1D)^b$.

La pente de cette corrélation pour la campagne été MEGAPOLI est de $1,94 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$. Cette pente est proche de celle trouvée lors de la campagne BERLIOZ [Holland et al., 2003] (avec une pente d'environ $2,0 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$). En revanche, cette pente est environ deux fois plus faible que celle trouvée lors de la campagne POP-CORN ($3,94 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$) [Ehhalt et Rohrer, 2000]. Ces deux campagnes (POP-CORN et BERLIOZ) ont toutes les deux été conduites dans un milieu rural. Ces différences dans la pente des corrélations peuvent s'expliquer par des niveaux de COV et de NO_x différents.

3.1.2.3 La campagne MEGAPOLI hiver au SIRT

Une vue d'ensemble du dispositif ainsi que des résultats obtenus pour ce site durant la campagne MEGAPOLI hiver sont présentés ici, afin de décrire les conditions rencontrées.

3.1.2.3.1 Dispositif de mesure au SIRT durant la campagne MEGAPOLI hiver

Au cours de la campagne MEGAPOLI hiver, les instruments déployés étaient sensiblement les mêmes qu'au cours de la campagne été. En effet, seuls l'instrument SAMU pour la mesure des radicaux (OH et RO_x), l'analyseur de CO du LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement) et le filtroradiomètre $J(O^1D)$ étaient absents lors de la campagne hiver. Si la mesure des radicaux n'a pas été réalisée, les mesures du CO et de $J(O^1D)$ ont bien été réalisées au cours de cette campagne. Celle du CO a été réalisée par l'analyseur CO11M d'Environnement SA qui repose sur l'absorption du CO dans l'Infra-Rouge, et la mesure du $J(O^1D)$ a été réalisée par le spectroradiomètre LI-1800, le même qui était utilisé pour la mesure de $J(\text{HONO})$ en été et en hiver. Les instruments déployés pour la caractérisation de la phase gazeuse et la mesure des paramètres environnementaux sont listés dans la Tab 3. 3. Comme durant la campagne MEGAPOLI été, un grand nombre de mesures permettant la caractérisation de la phase aérosol a également été déployé au cours de cette campagne, mais ne elles ne sont pas listées ici.

Espèces	Resolution temporelle (min)	incertitudes à 2σ (%)	Limite de détection	Technique de mesure	Institutions
NO	1	5	0.5 ppb	Chimiluminescence à l'O ₃	LISA
NO ₂	1	5	0.5 ppb	Chimiluminescence au luminol	LISA
O ₃	1	5	1 ppb	Absorption UV	LISA
CO	1	10	10 ppb	Absorption IR	LISA
PAN	15	10	10 ppt	GC-ECD	LISA
HONO	10	12	5-10 ppt	Dérivatisation chimique (SA/NED) / HPLC (NITROMAC)	LISA
HCHO, autres composés oxygénés	180	25	10 ppt	Cartouches DNPH	EMD, LISA
COV (C ₃ -C ₉)	30	15	50-100 ppt	GC-FID (Airmovoc)	LISA
COV (C ₇ -C ₁₆)	180	25	10 ppt	Cartouches au charbon actif	EMD, LISA
Fréquences de photolyses (J(NO ₂), J(O ¹ D), J(HONO))	1-10	20-25	10 ⁻⁷ -5.10 ⁻⁵ s ⁻¹	Filtro-radiomètres , spectroradiomètre (LI-1800)	LISA
HR, Temperature, Pression, vitesse du vent, direction du vent	1	n.c.	nc	Station météo (Young)	LISA
Hauteur de couche limite	60	n.c.	nc	Lidar	LMD

Tab 3. 3 : Mesures effectuées et techniques de mesure déployées pendant la campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa

3.1.2.3.2 Aperçu général des résultats au SIRTa durant la campagne MEGAPOLI hiver

Les concentrations de NO_x , O_3 et HONO ainsi que les fréquences de photolyse d’ozone et la direction du vent mesurées lors de la campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa sont présentées dans la Figure 3.9.

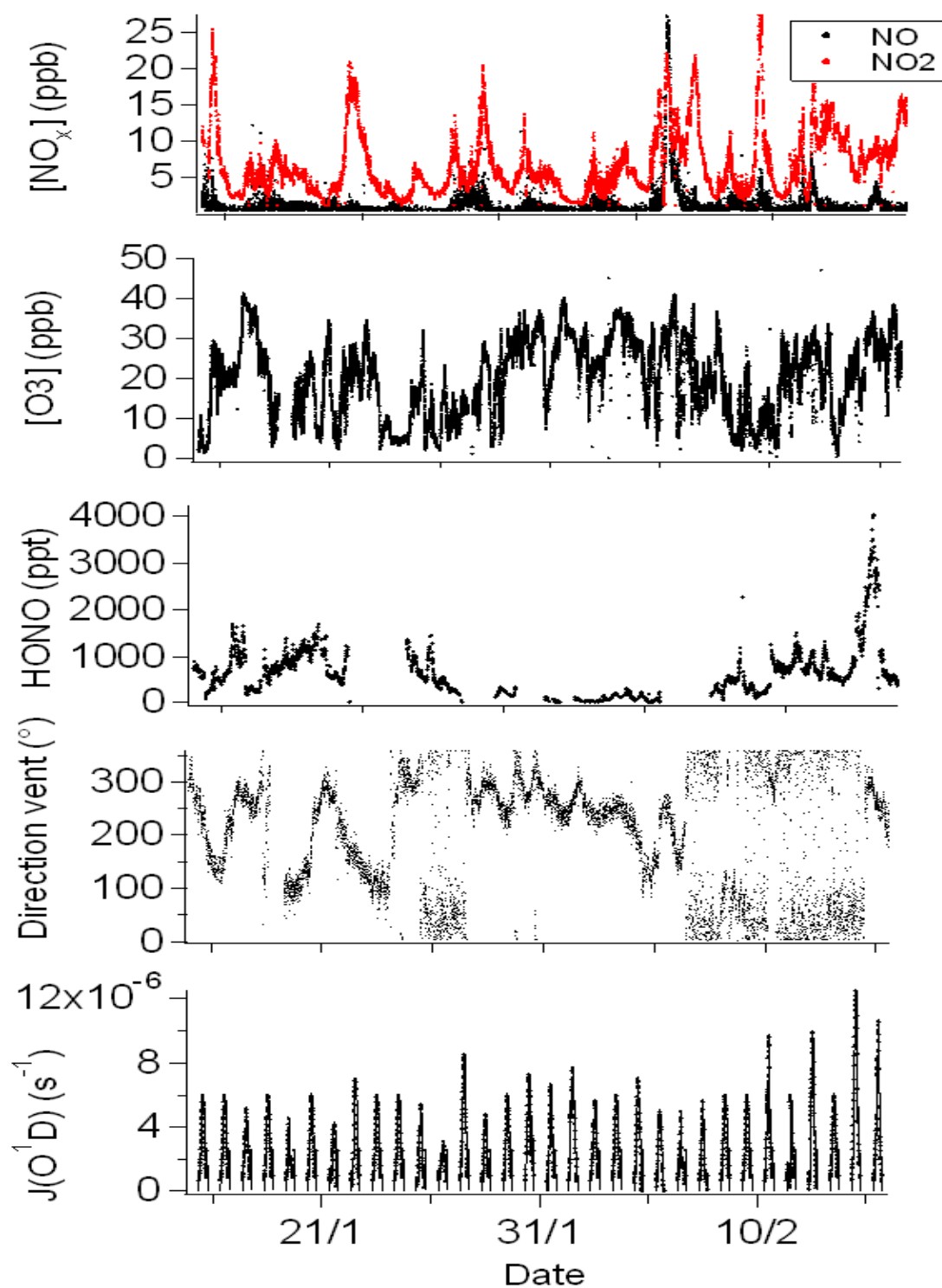


Figure 3.9 : Mesures de NO_x , O_3 , HONO, $J(\text{O}^1\text{D})$ et direction du vent durant la campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa

Durant la campagne MEGAPOLI hiver, les conditions étaient particulièrement froides avec des températures comprises entre -6 et 10°C (1,8°C en moyenne). Au cours de cette campagne, plusieurs épisodes neigeux ont même eu lieu notamment en début de campagne et au début du mois de Février 2010.

De manière générale, le vent provenait, comme en été, majoritairement des secteurs Ouest et Nord-Ouest amenant des masses d'air océanique peu polluées sur le site. Cependant, plusieurs épisodes avec des masses d'air provenant des secteurs Est et Nord-Est, et donc étant passées par des zones plus urbanisées et notamment au dessus de Paris, ont eu lieu au cours de la campagne. C'était notamment le cas le 18 Janvier, entre le 25 et le 27 Janvier et entre le 7 et le 14 Février, soit environ un tiers du temps. Durant ces épisodes, d'importantes concentrations de polluants primaires étaient mesurées sur le site, avec notamment des concentrations de NO_x pouvant dépasser 100 ppb. Au contraire, durant ces épisodes, les concentrations d'ozone chutaient (10-20 ppb) en raison de sa titration par le NO présent en grande quantité (jusqu'à 80 ppb). De manière générale, les concentrations d'ozone sont faibles et ne dépassent pas ou peu les 40 ppb. Ceci s'explique par la faible photochimie qui se produit en hiver et qui se traduit par de faibles valeurs de J(O¹D), avec des maxima journaliers compris entre 3×10^{-6} et $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, soit environ trois fois plus faibles que pendant la campagne été.

Au contraire, les concentrations d'HONO sont plutôt élevées pouvant atteindre plusieurs ppb certains jours (maximum de 4 ppb le 13 Février au matin). De manière générale, les concentrations d'HONO comme les concentrations de NO_x semblent être plus élevées lorsque le vent provient des secteurs est et nord-est. Ceci est logique puisque les NO_x sont les principaux précurseurs d'HONO dans l'atmosphère et que ceux-ci sont également présents en plus grandes quantités lorsque le vent provient de ces secteurs.

Les profils journaliers moyennés toutes les 10min pour ces mêmes espèces sont présentés en Figure 3.10. Les barres verticales représentent l'écart type de ces mesures sur l'ensemble de la campagne.

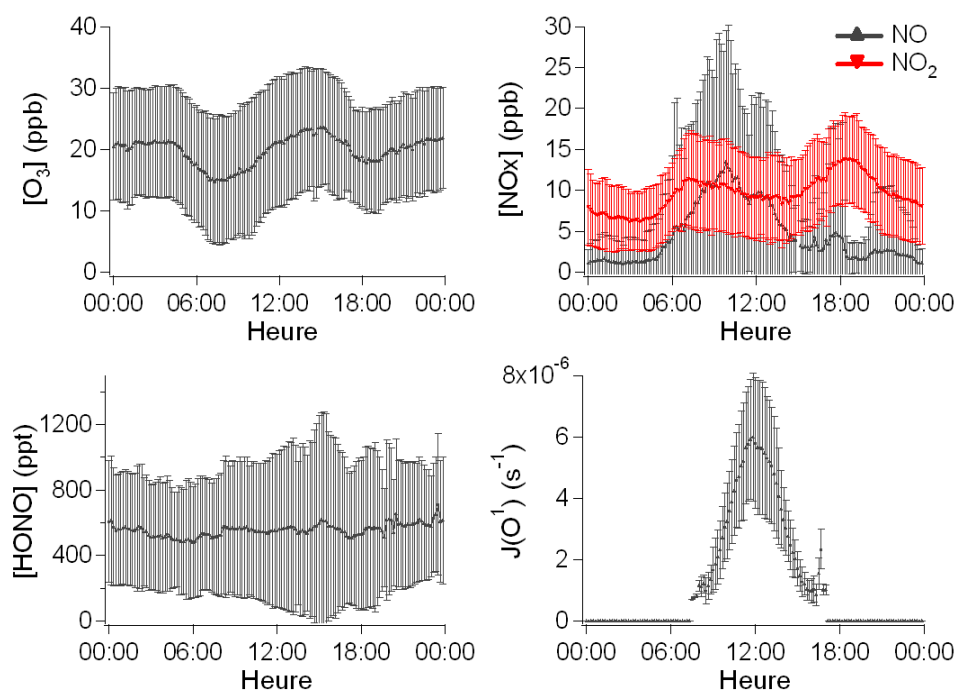


Figure 3.10 : Profils journaliers moyens d' O_3 , NO_x , HONO, et $J(O^1D)$ moyennés toutes les 10min (campagne MEGAPOLI hiver). Les barres verticales représentent l'écart type des mesures sur l'ensemble de la campagne.

L'ozone présente un profil journalier moyen peu marqué avec des concentrations maximales en milieu de journée (15h heure locale) équivalentes aux concentrations mesurées au cours de la nuit (entre 20 et 25 ppb). Deux minima de concentrations, aux alentours de 15 ppb sont toutefois observés le matin et le soir. Ces minima correspondent aux maxima de concentrations de NO_x . Le profil journalier moyen de NO présente un maximum le matin autour de 15 ppb aux environs de 10h, alors que le profil journalier moyen de NO_2 présente deux maxima le matin et le soir autour de 10-15 ppb vers 7h et 19h.

Le profil journalier moyen d'HONO ne montre pas de variabilité journalière et reste constant tout au long de la journée autour de 600 ppt. Cette faible variabilité journalière dans le profil d'HONO, peut s'expliquer par la forte variabilité des concentrations d'HONO au cours de la campagne (voir Figure 3.9). Cette forte variabilité durant la campagne est illustrée sur le graphique par les importantes barres verticales (correspondant à l'écart type des mesures d'HONO pendant la campagne). Ces barres verticales représentent en effet de 60 à 100% de la mesure. De faibles valeurs de photolyse durant la journée peuvent aussi expliquer cette faible variabilité journalière.

Enfin, le profil journalier moyen de $J(O^1D)$ présente un profil typique en forme de cloche avec un maximum vers 12 :00 (heure locale) aux alentours de $6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Ces valeurs de

$J(O^1D)$ moyennes sont très faibles et dénotent de la faible photochimie se déroulant au cours de cette campagne MEGAPOLI hiver, environ trois à quatre fois moins importante que durant la campagne été où le maximum moyen de $J(O^1D)$ était de $2,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Si l'on compare les concentrations rencontrées durant cette campagne avec celles mesurées durant la campagne MEGAPOLI été, on peut remarquer que d'une manière générale, les concentrations de NO_x et d'acide nitreux sont bien supérieures à celles rencontrées durant l'été. En effet, la concentration moyenne de NO_x mesurée durant la campagne MEGAPOLI hiver est d'environ 14 ppb avec un écart type de 12 ppb (9,5 ppb et 4,6 ppb en moyenne respectivement pour NO_2 et NO) alors qu'elle était deux fois moins importante durant la campagne été, environ 7 ppb avec un écart type de 5 ppb (5,1 ppb et 2,3 ppb en moyenne respectivement pour NO_2 et NO). Cette différence s'explique principalement par une inversion de température plus forte en hiver qu'en été, résultant en une hauteur de couche limite environ 2 fois plus faible en hiver qu'en été (330 m en moyenne hiver contre 810 m en moyenne en été). Ces fortes concentrations de NO_x (précurseurs de l'acide nitreux) alliées aux faibles valeurs de fréquences de photolyse peuvent expliquer les fortes concentrations d'acide nitreux mesurées lors de la campagne MEGAPOLI hiver (560 ppb en moyenne), environ quatre fois supérieures à celles mesurées durant l'été (environ 140 ppb). Au contraire, les concentrations d' O_3 et de $J(O^1D)$ sont bien plus faibles en hiver qu'en été, en raison d'un ensoleillement moins intense en hiver et de plus fortes concentrations de NO_x conduisant à une titration plus importante de l'ozone. La concentration moyenne d' O_3 durant la campagne hiver était d'environ 20 ppb avec un écart type de 9 ppb contre une concentration moyenne de 30 ppb en été.

L'ensemble des COV mesurés durant MEGAPOLI hiver (exception faite des alcanes de plus de 12 atomes de carbone) sont listés dans la Tab 3. 4. Les maxima, les moyennes et les médianes des concentrations de ces composés durant la campagne MEGAPOLI hiver (entre le 15 Janvier et le 15 Février 2010) sont également reportés dans la Tab 3. 4.

Nom de l'espèce	Résolution temporelle de la mesure (min)	Rapport de mélange (ppb)		
		Max	Moyenne	Mediane
Isobutane	30	1,6	0,45	0,43
Butane	30	4,0	1,0	0,95
Isoprene	30	0,52	0,10	0,091
Isopentane	30	1,4	0,43	0,41
Benzene	180	0,91	0,32	0,28
Toluene	180	1,2	0,32	0,28
Hexane	30	0,31	0,096	0,093
Ethylbenzene	180	1,5	0,45	0,37
M-Xylene	180	0,32	0,075	0,065
O-Xylene	180	0,23	0,053	0,046
P-Xylene	180	0,32	0,075	0,065
Nonane	180	0,072	0,018	0,015
α -Pinene	180	0,43	0,030	0,018
Decane	180	0,10	0,024	0,019
Undecane	180	0,059	0,016	0,014
Dodecane	180	0,034	0,007	0,007
Formaldéhyde	180	13.5	6.00	5.90
Acétaldéhyde	180	0,45	0,12	0,11
Glyoxal	180	0,70	0,17	0,14
Propanal	180	0,79	0,25	0,25
Acetone	180	4,31	1,7	1,6
MethylGlyoxal	180	0,72	0,23	0,23
Methacrolein	180	1,1	0,18	0,16
Butenone	180	0,86	0,17	0,17
Butanal	180	2,1	0,33	0,27
Butanone	180	1,4	0,39	0,39
Hexanal	180	0,17	0,032	0,025
Heptanal	180	0,17	0,046	0,043
Benzaldéhyde	180	1,5	0,68	0,67

Tab 3. 4 : Liste des COV mesurés durant la campagne MEGAPOLI hiver

D'une manière générale, les COV d'origine anthropique, tels que les aromatiques et les alcanes de 4 à 9 atomes de carbone ont des concentrations moyennes supérieures pendant la campagne hiver par rapport à la campagne été. Ait-Helal et al. (2012) expliquent cela par trois facteurs :

- i) Une inversion de température plus forte en hiver qu'en été engendrant une hauteur de couche limite plus basse en hiver qu'en été.

- ii) Des concentrations d'OH plus faibles en hiver qu'en été [Kanaya et al., 2007], dues à une photochimie moins intense, entraînant ainsi une réduction par photochimie des concentrations de composés organiques primaires moindres.
- iii) Des sources de COV de nature et d'intensité différentes en hiver par rapport à l'été [Borbon et al., 2003].

De la même manière, les composés organiques oxygénés légers de 2 à 4 atomes de carbone, ont des concentrations plus élevées durant la campagne hiver que pendant la campagne été. Ait-helal et al. (2012) suspectent d'importantes émissions de COV Oxygénés (COVO) pendant l'hiver, alors qu'une formation secondaire des COVO est plus probable sur le site suburbain du SIRTa en été.

Au contraire, les concentrations de COV d'origine biogénique tels que l'isoprène ou les Terpènes, ainsi que la MVK et la MEK (produits d'oxydation de l'isoprène) ont des concentrations plus fortes en été qu'en hiver. Ceci s'explique car leurs émissions biogéniques sont dépendantes à la fois de la température et de la luminosité, en plus de posséder un cycle annuel bien connu [Guenther et al., 1995 ; Owen et al., 2002].

Bien que supérieures à celles de l'été, les concentrations de composés organiques volatils d'origine anthropique restent faibles. En effet, Ait-Helal et al. (2012) comparent les concentrations de i-pentane et de toluène mesurées au SIRTa durant la campagne MEGAPOLI été (voir partie 3.1.2.2.2) et hiver avec les concentrations de ces deux composés sur d'autres sites de mesure en France et dans le monde. Les concentrations mesurées durant la campagne MEGAPOLI hiver restent plus faibles que sur l'ensemble des sites urbains et suburbains répertoriés dans cette étude, bien que légèrement supérieures aux concentrations mesurées sur des sites ruraux en France. Ceci s'explique comme pour la campagne été du fait que les vents venaient majoritairement des secteurs Ouest, amenant des masses d'air océaniques « propres » sur le site du SIRTa.

3.2 Le Projet CalNex

Le projet CALNEX (<http://www.esrl.noaa.gov/csd/projects/calnex/>) est un projet de recherche portant sur le climat et la qualité de l'air et conduit par la « NOAA » (National Oceanic and Atmospheric Administration), le CARB (California Air Resources Board) et la CEC (California Energy Commission), avec la participation d'un certain nombre d'autres unités de recherche. Ce projet met l'accent principalement sur les interactions entre les problèmes de qualité de l'air et de changement climatique, en incluant les impacts sur le cycle hydrologique [NOAA, 2008].

La connexion entre le changement climatique et la qualité de l'air est représentée dans le logo du projet présenté en Figure 3.11. Ce logo représente la tendance d'évolution de ces deux paramètres pour les Etats-Unis d'après des modèles de prévisions. Si l'évolution va vers une faible amélioration de la qualité de l'air, les problèmes liés au changement climatique semblent tendre à s'empirer.

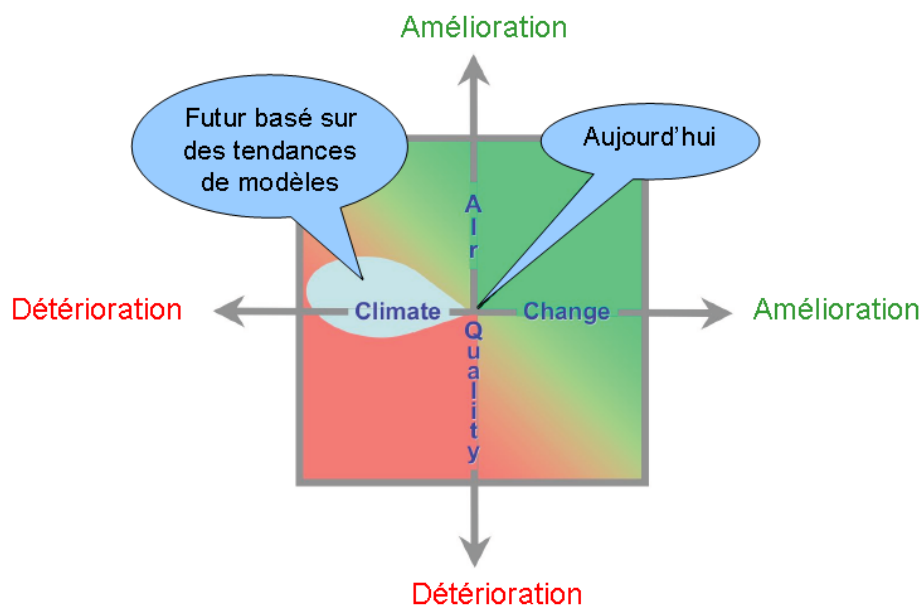


Figure 3.11 : Logo du projet CalNex représentant connexion entre qualité de l'air et changement climatique [NOAA, 2008]

3.2.1 Contexte et objectifs du projet CalNex

La gestion des ressources atmosphériques d'un état tel que la Californie est un défi complexe, car il faut tenir compte à la fois de deux sujets environnementaux qui sont interconnectés : la

qualité de l'air et le changement climatique. Cette gestion doit également prendre en compte les besoins énergétiques ainsi que les besoins en marchandises et services. La gestion de la qualité de l'air se focalise sur la limitation des niveaux de polluants toxiques, aussi bien que sur l'amélioration de la visibilité et sur la réduction des pluies acides mauvaises pour les écosystèmes. Ces questions de qualité de l'air concernent bien souvent les échelles locales et régionales, bien qu'il devienne clair qu'elles ont une influence importante aussi à l'échelle globale. L'atténuation des effets du changement climatique nécessite le contrôle des émissions de gaz à effet de serre ainsi que la réduction des autres agents du forçage radiatif. Le changement climatique est généralement considéré d'un point de vue global, mais un impact fort au niveau régional est aussi attendu. L'objectif du projet CalNex est d'étudier les importantes questions qui se situent à la jonction entre les questions de qualité de l'air et des problèmes de changement climatique. Ce projet a ainsi pour but de fournir des informations scientifiques concernant les compromis auxquels les décideurs ont à faire face lorsqu'il est question de ces deux problématiques [NOAA, 2008].

Dans ce contexte, une liste de questions a été dressée pour guider les recherches effectuées au sein du projet CalNex. Ces questions sont organisées en trois catégories [NOAA, 2008]:

- Une catégorie portant sur les Emissions :
 - i) Comment pouvons-nous améliorer les inventaires d'émissions pour les gaz à effet de serre et les précurseurs d'ozone et d'aérosols en incluant les émissions des sols, du trafic maritime, de l'agriculture et des autres processus non-industriels et apparentés au transport ? Quelles mesures peuvent permettre de valider l'utilisation des données satellitaires pour les inventaires d'émissions de NO_x et de COV biogéniques ?
 - ii) Quelles émissions (naturelles et anthropiques) et quels processus entraînent la formation de sulfates dans les eaux côtières californiennes et dans les zones côtières urbanisées ? Quelle est la contribution des émissions du trafic maritime ? Quelles sont les différences entre la Californie du sud et la baie de San Francisco ?
 - iii) Quelles sources et quels processus contribuent aux concentrations atmosphériques de mercure en Californie ?

- Une catégorie portant sur les transformations chimiques et les processus climatiques :

- iv) Quelle est l'importance des processus chimiques nocturnes dans la détermination du transport et/ou des pertes de NO_x , des COV et de l' O_3 ? Est-ce que les modèles régionaux de chimie transport en Californie représentent ces processus et leurs effets sur la qualité de l'air de manière adéquate ?
- v) Quelles sont les sources et quels sont les mécanismes physiques qui contribuent aux fortes concentrations d'ozone en altitude observées en Californie centrale et en Californie du Sud ?
- vi) Est-ce qu'il y a des différences significatives dans la chimie responsable de la formation d'ozone entre la vallée de la Californie centrale et le bassin de Los Angeles ? Est-ce que les différences météorologiques et les différences dans les précurseurs, entre ces deux régions, entraînent des différences dans les processus chimiques et dans les réponses aux réductions d'émissions ? Quelle est l'importance des émissions naturelles dans les processus de formation d'ozone ? Il y a-t-il également des différences régionales dans les taux et l'efficacité de formation des aérosols ?
- vii) Quels sont, en Californie, les impacts des aérosols sur le forçage radiatif et la formation de nuages ? Quels sont les principaux précurseurs et processus de formation des aérosols organiques secondaires ? Quel est le rôle des processus en phase aqueuse dans les transformations atmosphériques ?

- Une catégorie portant sur le transport et la météorologie :

- viii) Quelles sont les conditions aux limites océaniques adaptées pour la modélisation de la chimie atmosphérique régionale et côtière ? Est-ce qu'il y a des variations dans ces conditions aux limites océaniques entre la Californie du Nord et la Californie du Sud ? Quels changements physiques et chimiques ont lieu lorsqu'une parcelle d'air se déplace depuis l'océan jusqu'à l'intérieur des terres en passant par la côte ?

- ix) Comment peut-on caractériser et modéliser au mieux la circulation des masses d'air au dessus des eaux côtières et des terres à la topographie complexe de Californie ?
- x) Quels sont les principaux manques dans la représentation de la chimie et de la météorologie dans les modèles de recherche et les modèles opérationnels ? Comment les modèles peuvent être améliorés à partir de mesures additionnelles ? Quels processus chimiques et physiques ne sont pas bien représentés dans les modèles existants ? Existe-t-il une résolution spatiale optimale pour représenter convenablement l'ensemble des processus chimiques et physiques importants ?
- xi) Quels sont les couloirs de transport importants pour les espèces chimiques clés ? Sous quelles conditions ce transport est-il important ?
- xii) Quels sont les rôles relatifs des sources régionales (Amérique du Nord) et du transport longue distance (Asie de l'est) sur le forçage des aérosols en Californie ?

Le projet CalNex a pour ambition de répondre à l'ensemble de ces questions. Mon travail de thèse permet d'apporter des éléments de réponse sur certaines de ces questions. En effet, comme déjà évoqué, le cycle radicalaire fait office de moteur des transformations chimiques dans l'atmosphère, transformations pouvant aboutir à la formation de composés secondaires tels que l'ozone et les aérosols secondaires. L'étude de ce cycle participe donc à la compréhension des processus chimiques de formation d'ozone (vi) et de l'aérosol organique secondaire (vii). De plus, la confrontation des mesures de radicaux avec les résultats de modèles 0D disponibles permet de pointer si ceux-ci permettent une bonne représentation de la chimie atmosphérique et potentiellement de pointer les processus chimiques ou physiques manquants ou mal représentés dans ces modèles (x).

3.2.2 La campagne CalNex 2010

La campagne CalNex s'est déroulée entre le 15 Mai et le 15 Juin 2010. Au cours de cette campagne, un lourd dispositif de mesure était déployé afin de répondre aux questions scientifiques listées dans la partie précédente. Ainsi, des mesures ont été effectuées sur des sites au sol ainsi que sur des plateformes mobiles maritimes et aéroportées.

Le volet aéroporté durant CalNex se composait d'un des quatre avions de la flotte de la NOAA : le NOAA WP-3D Orion (cf. Figure 3.12). Cet avion était fortement instrumenté et représentait une plateforme permettant une description très détaillée de la composition chimique à la fois de la phase gazeuse et de la phase aérosol. A cet avion s'ajoutait un deuxième avion équipé d'un LIDAR permettant la mesure des profils verticaux d'ozone et d'aérosol.



Figure 3.12 : l'avion NOAA WP-3D Orion

Le volet maritime se composait d'un bateau de recherche fortement instrumenté pour permettre la caractérisation aussi bien de la phase gazeuse que de la phase aérosol. Ce type de plateforme est idéal pour étudier les processus météorologiques et chimiques se déroulant au large des côtes de la Californie et ainsi apporter des éléments de réponse à certaines des questions dressées dans la partie précédente. Ce bateau était le NOAA R/V Ronald H. Brown appartenant à la NOAA (cf. Figure 3.13).



Figure 3.13 : Le bateau de recherche NOAA R/V Ronald H. Brown

Aux volets aéroporté et maritime s'ajoutaient deux sites de mesure au sol. Un site de mesures situé dans la banlieue de Los Angeles à Pasadena sur le campus de CalTech (California Institute of Technology) à environ 10 km au nord-est du centre ville de Los Angeles (34,14°N, 118,12°W) ; et un site de mesure situé à Bakersfield (Californie) à environ 100km au nord-nord-ouest de Los Angeles, au Sud de la vallée centrale de Californie (35,35°N, 118,97°W). Ces deux sites comportaient un grand nombre d'instruments pour caractériser chimiquement et physiquement la phase gazeuse et aérosol. Par la suite, je ne vais détailler que les mesures et les résultats obtenus pour le site de Pasadena.

3.2.2.1 Dispositif de mesure durant la campagne CalNex sur le site de CalTech

Parmi l'ensemble des mesures effectuées sur le site de Caltech, nous n'avons été impliqués que dans la mesure de l'acide nitreux au cours de cette campagne et donc seule cette mesure ainsi que la mesure des radicaux ont été présentées dans le chapitre 2. L'ensemble des mesures se rapportant à la phase gazeuse qui ont été conduites au cours de cette campagne est toutefois listé dans la Tab 3. 5. Il y avait notamment des mesures de radicaux (OH, HO₂^{*}), de NO_x, O₃, SO₂, CO, PANs, HONO, HCHO, de COV (de C₂ à C₁₁) dont des composés oxygénés et d'acides divers (HONO, HNO₃, HCl, HCOOH...), des fréquences de photolyses (30 J mesurés différents) et des paramètres environnementaux.

De plus, un grand nombre d'instruments a été également déployé pour caractériser la phase aérosol, aussi bien chimiquement que physiquement (non listés ici). Ces instruments permettaient de renseigner des informations telles que les propriétés optiques, le nombre, la masse, la taille, et la composition chimique des aérosols.

Espèces	Resolution temporelle (min)	Incertitudes à 2σ (%)	Limite de détection	Technique de mesure	Institutions
OH	15	17	3,9x10 ⁵ molec.cm ⁻³	LIF-FAGE	Indiana university
HO ₂ *	15	18	n.c.	LIF-FAGE	Indiana university
NO	1	4	n.c.	Chimiluminescence à l'O ₃	University of houston
NO ₂	1	6	n.c.	Chimiluminescence à l'O ₃ avec convertisseur photolytique	University of houston
O ₃	1	4	n.c.	Absorption UV	University of houston
SO ₂	1	4	n.c.	Fluorescence UV	University of houston
CO	1	n.c.	1 n.c.	Absorption IR	University of houston
PANs	1	n.c.	n.c.	CIMS	University of Calgary
HONO	10	12	5-10 ppt	- Dérivatisation chimique (SA/NED) / HPLC (NITROMAC)	LISA
HCHO	1	n.c.	n.c.	- BBCEAS	NOAA
	1	n.c.	n.c.	Méthode de Hantzsch	University of houston
COV (C ₂ -C ₁₁)	30	15-20	n.c.	GC-MS	NOAA
Acides Organiques	1	25-30	n.c.	CIMS	NOAA
Fréquences de photolyses	1	n.c.	n.c.	spectroradiometre	University of Houston
HR, Temperature, Pression, vitesse du vent, direction du vent	1	n.c.	n.c.	Station météo (Campbell)	NOAA

Tab 3. 5 : Mesures effectuées et techniques de mesure déployées pendant la campagne CalNex sur le site de CalTech

3.2.2.2 Point de vue général des résultats sur le site de CalTech durant la campagne CalNex

Les concentrations de NO_x , O_3 , HONO, OH, HO_2^* , ainsi que les fréquences de photolyse d'ozone et les directions du vent mesurées lors de la campagne CalNex sur le site de CalTech sont présentées en Figure 3.14.

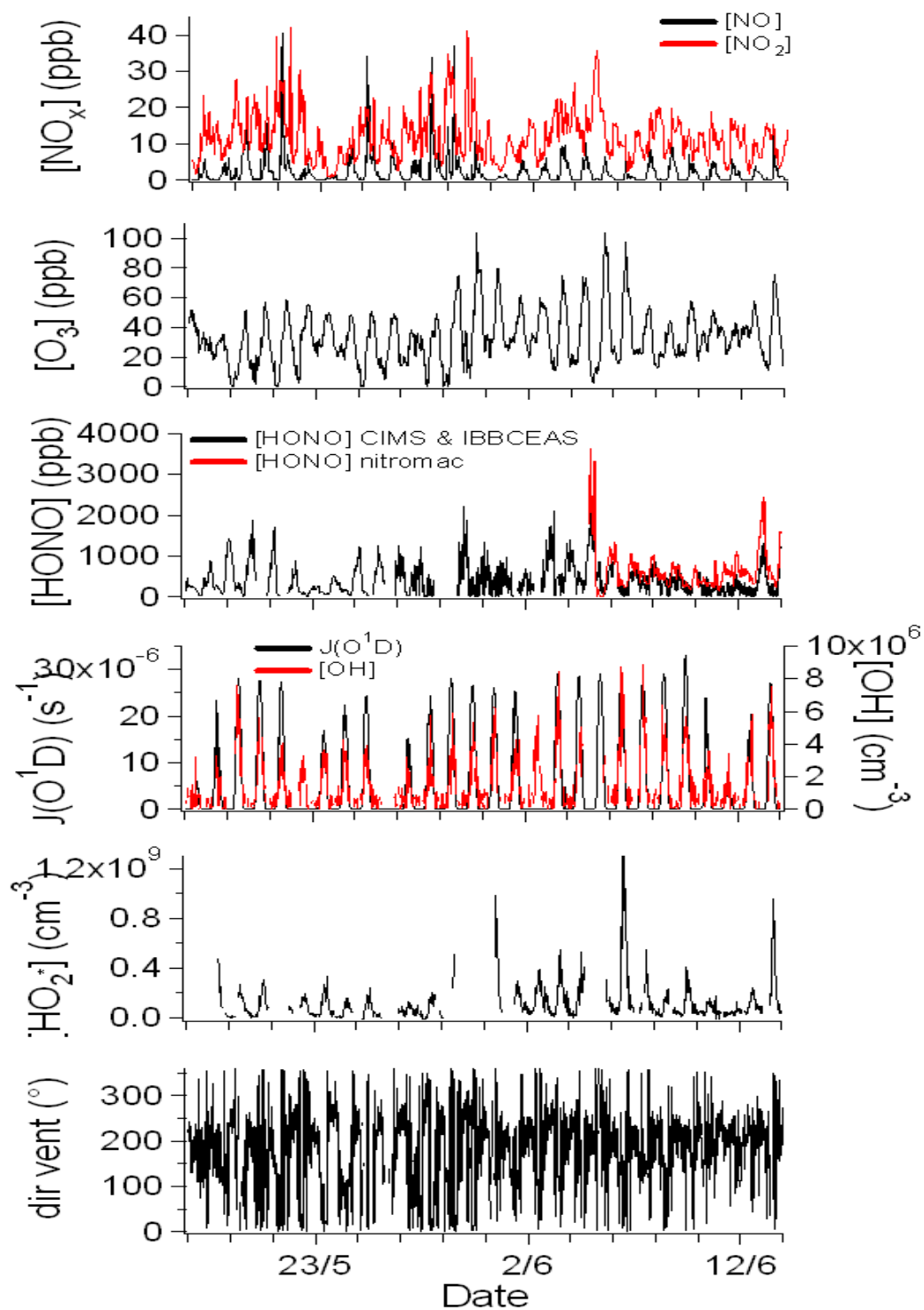


Figure 3.14 : Mesures de NO_x , O_3 , HONO, $J(\text{O}^1\text{D})$, OH, HO_2^* et direction du vent durant la campagne CalNex sur le site de CalTech

Durant la campagne CalNex, des conditions ensoleillées prévalaient, à part quelques jours nuageux, avec des températures comprises entre 10 et 30°C (18°C en moyenne sur l'ensemble de la journée). Le vent provenait majoritairement de l'ouest et du sud-ouest amenant sur le site de mesure des masses d'air marines étant passées au dessus de zones fortement urbanisées.

Ceci se traduit par des concentrations de NO_x élevées pendant la campagne souvent supérieures à 10 ppb et pouvant atteindre 70 ppb. Certains épisodes avec de fortes concentrations d'ozone pouvant dépasser 100 ppb ont aussi été rencontrés durant cette campagne. Les concentrations d'HONO sont également très variables et peuvent atteindre plusieurs ppb le matin. En journée, ces concentrations sont de quelques centaines de ppt la plupart des jours. Les concentrations d'OH sont également très variables comportant un maximum en milieu de journée compris entre $3,2 \times 10^6$ et 9×10^6 molecule.cm^{-3} . Les concentrations de HO_2^* ($\text{HO}_2 + \alpha\text{RO}_2$, voir chapitre 2) montrent également une forte variabilité d'un jour à l'autre avec des maxima journaliers atteints en milieu de journée et compris entre $1,0 \times 10^8$ et $1,3 \times 10^9$ molecule.cm^{-3} .

Les profils journaliers moyennés toutes les 15 min pour ces mêmes espèces et pour $\text{J}(\text{O}^1\text{D})$ sont présentés en Figure 3.15. Les barres verticales représentent l'écart type des données pour l'ensemble de la campagne.

Le profil journalier moyen d'OH est un profil typique en forme de cloche avec un maximum journalier autour de 13:00 d'environ $4,0 \times 10^6$ molecule.cm^{-3} . Ce maximum journalier est sensiblement le même que pendant la campagne MEGAPOLI été. La variation diurne de $\text{J}(\text{O}^1\text{D})$ était similaire à celle d'OH avec un maximum journalier d'environ $2,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ entre 12:30 et 13:00. Le profil moyen de HO_2^* présente également un maximum entre 13:00 et 14:00 d'environ $3,0 \times 10^8$ molecule.cm^{-3} . En revanche, un deuxième pic de concentrations est observé vers 21h. Ce deuxième pic pourrait être causé par une formation de radicaux RO_2 par une chimie de NO_3 .

L'ozone présente également un profil journalier typique en forme de cloche avec un maximum journalier autour de 14:30 d'environ 55 ppb. Ce maximum est bien supérieur à ceux observés pour les profils d'ozone durant les campagnes MEGAPOLI été (28 ppb) et MEGAPOLI hiver (20-25 ppb). Ceci dénote d'une photochimie plus intense durant la campagne CalNex par rapport aux campagnes MEGAPOLI. Le profil moyen de NO présente des concentrations proches de zéro la nuit, probablement dues à sa titration par l'ozone. En journée, les concentrations de NO augmentent et ne connaissent pas une variabilité très

marquée le matin avant de décroître l'après-midi. Au contraire, le profil de concentration moyen de NO_2 présente des concentrations maximales le soir vers 21h aux alentours de 16 ppb, probablement dues à l'interconversion du NO en NO_2 sous l'action de l'ozone couplée à l'absence de photolyse de NO_2 . Après 21h, la concentration de NO est quasi nulle, et sa titration n'est plus possible, les concentrations moyennes de NO_2 décroissent donc à partir de là jusqu'au lever du soleil. Durant la journée, les concentrations de NO_2 connaissent deux maxima : le matin vers 6:00 aux alentours de 13 ppb et en début d'après midi.

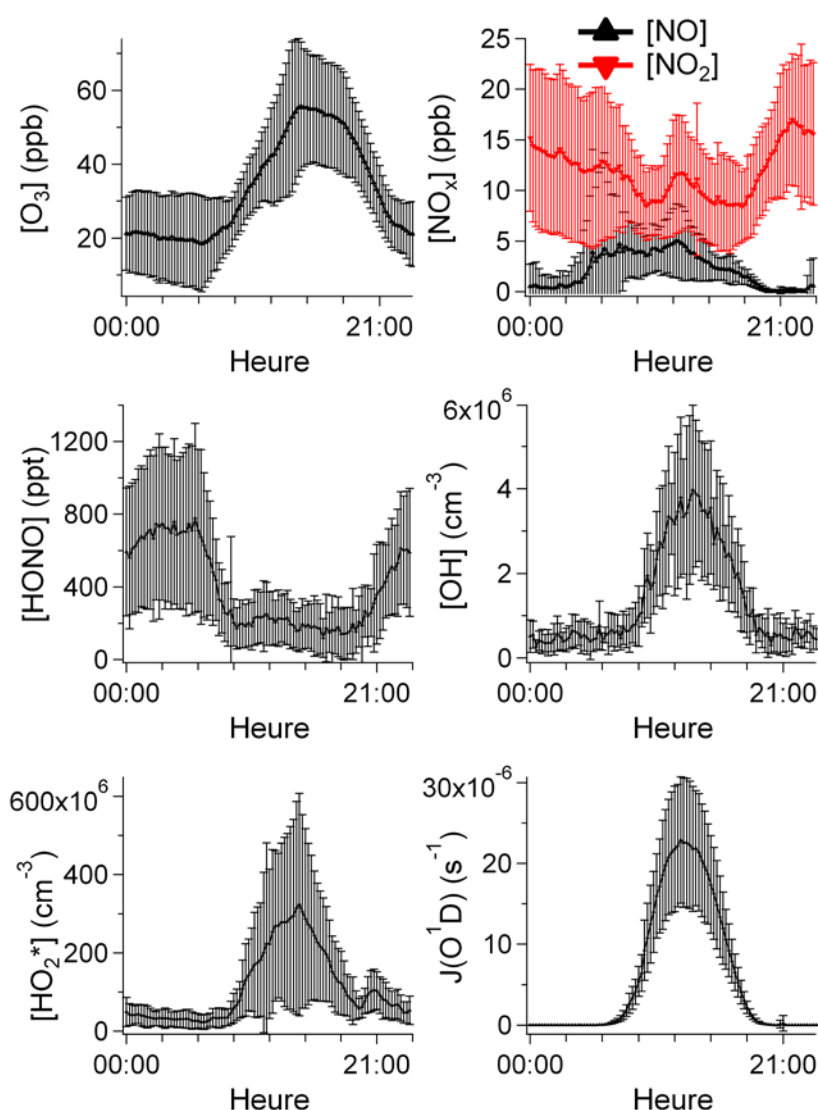


Figure 3.15 : Profils journaliers moyens d' O_3 , NO_x , HONO, OH, HO_2^* et $J(\text{O}^1\text{D})$ moyennés toutes les 15min (campagne CalNex). Les barres verticales représentent l'écart type des mesures sur l'ensemble de la campagne.

Le profil journalier moyen d'HONO connaît un maximum le matin vers 6:00 juste avant le lever du jour d'environ 800 ppt. Ce maximum correspond à l'accumulation d'HONO qui se forme par réactions hétérogènes tout au long de la nuit. Après le lever du soleil, les concentrations moyennes d'HONO décroissent rapidement, en raison de sa photolyse rapide, pour atteindre des concentrations journalières moyennes comprises entre 100 et 200 ppt. En moyenne, les concentrations d'HONO rencontrées durant CalNex sont bien supérieures à celles rencontrées durant les deux campagnes MEGAPOLI, exception faite des concentrations journalières durant la campagne MEGAPOLI hiver.

La campagne CalNex a donc été caractérisée par des niveaux de NO_x assez élevés (14 ppb en moyenne avec un écart type de 8 ppb, 2,2 ppb et 11,8 ppb en moyenne respectivement pour NO et NO_2) et des niveaux d'ozone moyens (34 ppb en moyenne avec un écart type de 17 ppb). Cette faible concentration moyenne d'ozone s'explique par les fortes concentrations de NO_x sur le site avec des concentrations d'ozone qui lors des pics de concentrations de NO peuvent descendre jusqu'à quelques ppb seulement. En revanche, l'après-midi, une photochimie intense sur le site de CalTech a engendré de fortes concentrations d'ozone pouvant atteindre 100 ppb certains jours. Alors que la concentration moyenne d'ozone est semblable à celle mesurée pendant la campagne MEGAPOLI été au SIRTa, les concentrations de NO_x sont deux fois plus fortes. En revanche, le profil moyen d'ozone observé durant CalNex présente des concentrations d'ozone bien supérieures à celles du profil moyen d'ozone observé durant la campagne MEGAPOLI été.

L'ensemble des COV mesurés durant CalNex sont listés dans la Tab 3. 6. Sont renseignés également les maxima, les moyennes et les médianes des concentrations de ces composés durant la campagne CalNex.

Nom de l'espèce	Resolution temporelle de la mesure (min)	Rapport de mélange (ppb)		
		Max	Moyenne	Mediane
Ethane	30	11,5	4,4	4,0
Acétylène	30	5,5	1,2	1,1
Ethylène	30	4,8	1,7	1,6
Propane	30	8,9	2,8	2,6
Propène	30	3,2	0,51	0,45
Isobutane	30	2,1	0,69	0,65
Butane	30	11,5	4,4	4,0
Isobutene	30	0,52	0,086	0,076
1-Butène	30	0,20	0,050	0,046
Cis-2-Butene	30	0,094	0,010	0,009
Trans-2-Butene	30	0,11	0,011	0,009
Butadiène	30	0,21	0,041	0,034
Isoprene	30	2,32	0,30	0,12
Isopentane	30	12,2	1,5	1,4
Pentane	30	3,7	0,68	0,63
Toluene	30	2,4	0,56	0,53
Benzene	30	0,69	0,25	0,24
Hexane	30	4,0	0,26	0,24
Ethylbenzene	30	0,38	0,099	0,094
M-Xylene	30	0,65	0,14	0,13
O-Xylene	30	0,45	0,11	0,11
P-Xylene	30	0,65	0,14	0,13
Propyl-Benzene	30	0,073	0,015	0,013
Styrene	30	0,21	0,056	0,051
Nonane	30	0,15	0,054	0,052
α -Pinene	30	0,24	0,028	0,023
β -Pinene	30	0,12	0,015	0,013
Decane	30	0,13	0,052	0,050
Undecane	30	0,16	0,047	0,044
Formaldéhyde	1	7,0	1,8	1,5
Acétaldéhyde	30	5,2	1,7	1,5
Glyoxal	30	0,30	0,087	0,075
Propanal	30	0,99	0,36	0,34
Acetone	30	21,0	4,1	3,7
Methacrolein	30	0,48	0,056	0,029
Butenone	30	1,4	0,14	0,062
Butanone	30	1,5	0,32	0,26
Diacetyle	30	0,13	0,032	0,030
Pentanal	30	0,20	0,084	0,081
Benzaldéhyde	30	0,75	0,17	0,15

Tab 3. 6 : Liste des COV mesurés durant la campagne CalNex

Les concentrations de COV rencontrées durant cette campagne sont également supérieures à celles rencontrées durant la campagne MEGAPOLI été. C'est particulièrement le cas des COV d'origine anthropique comme les aromatiques, les alcanes (de 4 à 11 atomes de carbone). Ces composés ont des concentrations moyennes étant 3 à 10 fois supérieures durant la campagne CalNex comparées à la campagne MEGAPOLI été. C'est également le cas pour les composés oxygénés (de C₂ à C₅) avec des concentrations moyennes 3 à 8 fois plus élevées au cours de la campagne CalNex.

En revanche, les COV d'origine biogénique tels que l'isoprène, l'alpha-pinène ou le beta-pinène ainsi que les produits d'oxydation de l'isoprène ont des concentrations moyennes équivalentes ou inférieures durant la campagne CalNex par rapport à la campagne MEGAPOLI été, probablement en raison du peu de végétation à proximité du site de mesure pour la campagne CalNex.

Les concentrations de COV rencontrées durant CalNex sont également plus importantes que celles rencontrées durant la campagne MEGAPOLI hiver. C'est notamment le cas pour les COV d'origine anthropique comme les aromatiques (à l'exception de l'ethyl-benzene et du benzaldéhyde), et les alcanes (de C₄ à C₁₁), ces COV ayant des concentrations moyennes 1,5 à 4 fois supérieures durant la campagne CalNex par rapport à la campagne MEGAPOLI hiver. De la même manière, l'isoprène ainsi que les COV oxygénés ont des concentrations moyennes 2 à 10 fois plus fortes durant la campagne CalNex.

De manière générale, bien que supérieures aux concentrations de COV rencontrées durant les campagnes MEGAPOLI, les concentrations de COV mesurées durant CalNex ne sont pas très importantes. En effet, on peut comparer les concentrations moyennes de COV d'origine anthropique, tels que le toluene, mesurées durant CalNex avec celles mesurées dans d'autres sites urbains, comme effectué par Ait-Helal et al. (2012) pour les campagnes MEGAPOLI. On remarque ainsi que ces concentrations mesurées durant CalNex sont inférieures à celles mesurées dans d'autres sites urbains. En effet, les concentrations de toluène mesurées dans d'autres sites urbains en été ou au printemps sont généralement comprises entre 1,4 ppb pour une ville comme Zurich [Legreid et al., 2007] et 20 ppb pour une ville comme Pékin [Duan et al., 2008] alors que les concentrations moyennes de toluène mesurées durant CalNex étaient de 0,56 ppb soit 3 à 7 fois plus faibles que pour d'autres sites urbains.

3.2.2.3 Corrélation entre OH et J(O¹D) durant la campagne CalNex sur le site de CalTech

La corrélation entre OH et $J(O^1D)$ est présentée en Figure 3.16. Comme pour la campagne MEGAPOLI été, une bonne corrélation est trouvée entre les concentrations d'OH et les fréquences de photolyse de l'ozone. On observe un R^2 de 0,63, très proche de celui observé pour la campagne MEGAPOLI été. De la même manière que durant la campagne MEGAPOLI été, l'utilisation de la formule proposée par Smith et al. (2006) ($OH=aJ(O^1D)^b$) ne permet pas une amélioration importante de la corrélation, le coefficient de corrélation passant de 0,63 à 0,65. Cette formule ne permet donc pas de mieux exprimer la dépendance des concentrations d'OH aux processus photolytiques dans l'environnement de Pasadena durant la campagne CalNex.

La pente de cette corrélation pour la campagne CalNex est de $1,72 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette pente est inférieure à celle observée durant la campagne MEGAPOLI été ($1,94 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) ainsi que celle observée par Holland et al (2003) durant la campagne BERLIOZ (environ $2,0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) ou sur une plus longue période par Rohrer et Berresheim (2006) à l'observatoire météorologique de Hohenpeissenberg en Allemagne (environ $2,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$). Cette différence peut s'expliquer par les différences dans les concentrations de NO_x et de COV mesurées. En effet, des concentrations de NO_x et de COV plus élevées ont été observées durant la campagne CalNex par rapport aux campagnes MEGAPOLI été et BERLIOZ.

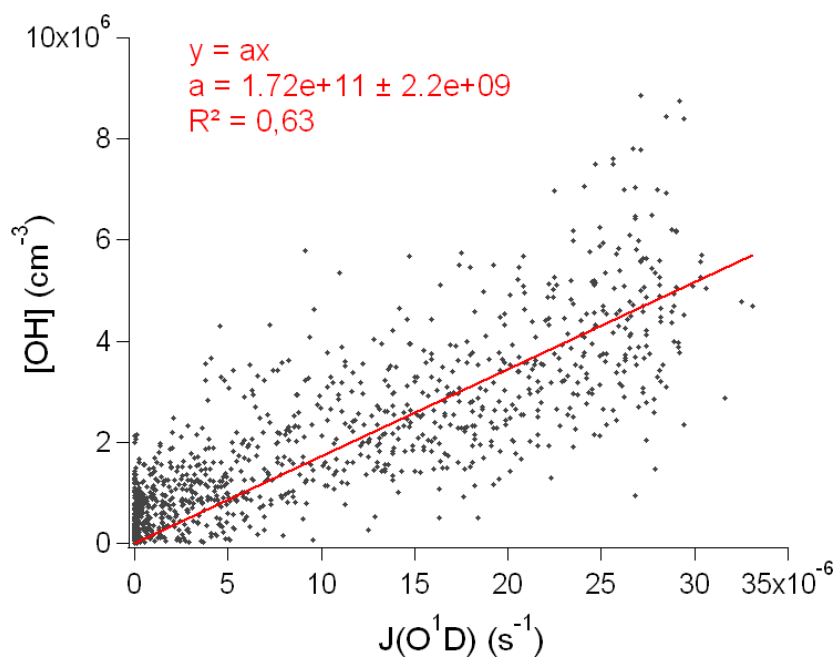


Figure 3.16 : Corrélation entre OH et $J(O^1D)$ durant la campagne CalNex

3.2.3 Conclusion sur la présentation des campagnes

Dans ce chapitre ont été présentées les trois campagnes sur lesquelles mon travail de thèse s'est appuyé pour répondre à la problématique scientifique dressée dans le chapitre 1. L'objectif était de conduire une étude sur la chimie radicalaire et la chimie de l'acide nitreux et ce dans des environnements variés ainsi qu'à des périodes différentes pour voir l'impact de ces paramètres sur le système chimique atmosphérique.

Ces campagnes se sont notamment caractérisées par des niveaux de pollution (NO_x , O_3 , COV, HONO...) différents et des conditions météorologiques variées.

Ces trois campagnes étaient :

- La campagne MEGAPOLI été qui s'est déroulée en Juillet 2009 dans un environnement suburbain de la région parisienne. Cette campagne s'est caractérisée par un temps plutôt nuageux et donc avec une photochimie assez faible bien que se déroulant en été. De plus, le vent provenait la majeure partie du temps du secteur Ouest amenant sur le site des masses d'air océaniques « propres », avec donc des concentrations de polluants assez faibles.
- La campagne MEGAPOLI hiver qui s'est déroulée en Janvier-Février 2010 dans un environnement suburbain de la région parisienne. Cette campagne a été marquée par quelques épisodes neigeux et une photochimie faible en raison de la saison à laquelle elle s'est déroulée. En revanche, de plus fortes concentrations de polluants primaires (NO_x , COV) ont été mesurées au cours de cette campagne.
- La campagne CalNex qui s'est déroulée en Mai-Juin 2010 dans un environnement urbain du bassin de Los Angeles. Au contraire des campagnes précédentes, cette campagne s'est déroulée avec une météorologie plutôt ensoleillée et donc une photochimie plus intense. Des concentrations assez fortes de composés primaires mais également de secondaires, avec des concentrations d'ozone pouvant atteindre 100 ppb certains jours, ont ainsi été mesurées.

Les niveaux moyens de NO_x , O_3 , de certains COV, d'HONO et de la température pour les trois campagnes sont listés en Tab 3. 7.

Campagnes	NO (ppb)	NO ₂ (ppb)	O ₃ (ppb)	I-Pentane (ppb)	Toluene (ppb)	Isoprène (ppb)	HONO (ppb)	T (°C)
MEGAPOLI été	2,3	5,1	30	0,28	0,16	0,34	0,14	18,2
MEGAPOLI hiver	4,6	9,5	20	0,43	0,32	0,10	0,56	1,8
CalNex	2,2	11,8	34	1,5	0,56	0,30	0,61	19,6

Tab 3. 7 : Comparaison des niveaux moyens de NO_x, O₃, certains COV, HONO et température mesurés durant les campagnes MEGAPOLI été et hiver et la campagne CalNex

Les conditions très contrastées rencontrées au cours de ces trois campagnes m'ont permis d'acquérir une base de données très large. L'importance de cette base de données alliée à la diversité des conditions dans lesquelles elles ont été recueillies s'inscrivent donc dans une stratégie me permettant d'apporter des éléments de réponse au questionnement scientifique dressé dans le chapitre 1.

Chapitre 4 : Etude du bilan radicalaire

Le cycle que représente la chimie des radicaux est au centre des processus de transformations chimiques ayant lieu dans l'atmosphère et conduisant à la formation de polluants secondaires. Pour comprendre et quantifier ces processus, il est donc primordial d'étudier le moteur de ces processus, à savoir la chimie radicalaire. Il est notamment important d'étudier les déterminants de cette chimie, i.e. les processus d'initiation, de propagation et de terminaison du cycle radicalaire. L'étude de l'ensemble de ces processus est appelée étude du bilan radicalaire.

Pour ce faire, il est bien souvent nécessaire de réaliser des expériences dites de « fermeture chimique ». Au cours de ces expériences, il est nécessaire de mesurer un maximum d'espèces chimiques et de paramètres environnementaux qui serviront de variables d'entrée pour un modèle 0D contenant un mécanisme chimique représentant l'état de nos connaissances sur le système chimique atmosphérique. Il est également nécessaire de mesurer des variables de sortie ou de contrôle (ici les concentrations de radicaux) pour pouvoir les comparer aux résultats des simulations du modèle. Le but d'un tel exercice est double :

- S'il y a un désaccord entre les résultats du modèle et les variables de contrôle mesurées, cela permet de démontrer l'insuffisance des connaissances actuelles pour expliquer les phénomènes observés et le cas échéant de tester de nouvelles paramétrisations pour les processus existants dans le modèle ou bien de tester des processus nouveaux proposés dans la littérature.
- S'il y a un bon accord entre les résultats du modèle et les variables de contrôle mesurées, cela permet d'estimer la contribution des différents processus dans le système chimique observé. Ici, cela permet d'estimer les contributions des différentes voies d'initiation, de propagation et de terminaison du cycle radicalaire (i.e. le bilan radicalaire).

Dans ce chapitre seront présentés les résultats obtenus pour ce type d'études réalisé au cours de trois campagnes de terrain : la campagne MEGAPOLI été, la campagne MEGAPOLI hiver et la campagne CalNex afin d'étudier l'effet des conditions et de l'environnement sur le bilan radicalaire.

4.1 Description de la méthodologie

Au cours de cette étude, deux méthodologies ont été utilisées pour calculer les concentrations de radicaux, afin de les comparer aux mesures. Dans un premier temps, une approche assez simpliste de la chimie atmosphérique a été utilisée. Cette approche repose sur l'approximation de l'état quasi-stationnaire. Dans un deuxième temps, une approche plus complexe prenant en compte un mécanisme chimique plus exhaustif a été utilisée. Cette deuxième approche consistait en un modèle 0D contenant le schéma chimique Master Chemical Mechanism (MCM) v3.1 (<http://mcm.leeds.ac.uk/MCM>) [Jenkin et al., 1997; Saunders et al., 2003; Jenkin et al., 2003; Bloss et al., 2005] et contraint avec l'ensemble des mesures effectuées lors des campagnes.

4.1.1 L'approximation de l'Etat Quasi Stationnaire (PSS)

L'approximation de l'état quasi-stationnaire est un modèle simpliste de la chimie se déroulant dans l'atmosphère. Celle-ci considère que les sources et les puits des espèces ayant un temps de vie court sont égaux et se compensent donc. Le radical OH est une espèce ayant un temps de vie très court (<1s). Celui-ci devrait donc être à l'état quasi-stationnaire. Afin de vérifier si les concentrations du radical OH peuvent être déterminées par une approche simplifiée de la chimie atmosphérique dans les environnements étudiés, celles-ci ont été calculées, dans un premier temps, par l'approche de l'état quasi-stationnaire.

Pour des environnements où les concentrations de NO_x sont supérieures à quelques ppb (typiquement le cas pour les trois campagnes de cette étude), les pertes de radicaux peuvent être simplifiées en supposant que ces pertes soient gouvernées par les réactions du radical OH avec les NO_x (NO + NO₂) [George et al., 1999 ; Holland et al., 2003 ; Elshorbany et al., 2009]. Cette hypothèse est appelée hypothèse fort NO_x. De plus, le calcul des concentrations d'OH a été réalisé en considérant la production des radicaux via les photolyses de l'ozone, du formaldéhyde et de l'acide nitreux. Les autres voies d'initiation sont considérées comme négligeables. On obtient alors les équations suivantes représentant les termes de perte (L_R) et de production (P_{R1}) des radicaux (en molecule.cm⁻³.s⁻¹) :

$$L_R = k_{OH+NO} [OH] [NO] + k_{OH+NO_2} [OH] [NO_2] \quad (4.1)$$

$$P_{R1} = J(HONO) [HONO] + 2 J(O^1D) [O_3] \Phi_{OH1} + 2 J(HCHO) [HCHO] \quad (4.2)$$

Les termes $k_{\text{OH}+\text{NO}}$ et $k_{\text{OH}+\text{NO}_2}$ représentent les constantes de vitesse des réactions du radical OH avec respectivement NO et NO₂. Ces constantes dépendent de la température et de la pression [Atkinson et al., 2004]. Φ_{OH1} représente la fraction des atomes O(¹D) formés lors de la photolyse de l’ozone qui réagissent avec H₂O pour former des radicaux OH. Ce taux est calculé en utilisant les constantes de réactions pour les réactions de désexcitation des O(¹D) par collision avec les molécules de N₂ et de O₂ présentes dans l’air et la constante de réaction pour la réaction des O(¹D) avec H₂O [Dunlea et Ravishankara, 2004a; Dunlea et Ravishankara, 2004b]. Au cours de la campagne MEGAPOLI été, les fréquences de photolyse du formaldéhyde n’étaient pas mesurées. Dans ce cas-là, elles étaient estimées d’après la paramétrisation décrite par Holland et al. (2003) en utilisant les mesures de J(NO₂) et de J(O¹D). Holland et al. (2003) ont établi cette paramétrisation lors de la campagne BERLIOZ qui s’est déroulée en Juillet et en Août 1998 au Nord de l’Allemagne, avec des conditions d’ensoleillement, et notamment d’angles zénithaux, équivalentes à celles expérimentées durant la campagne MEGAPOLI été. Ces conditions similaires nous permettent donc d’utiliser ces paramétrisations pour la campagne MEGAPOLI été (i.e. $J(\text{HCHO}) = 1,097 \times 10^{-3} J(\text{NO}_2) + 0,872 J(\text{O}^1\text{D}) - 1,03 \times 10^{-4} J(\text{O}^1\text{D})^2$). En plus de ces processus photolytiques, des processus non-photolytiques tels que l’ozonolyse des alcènes peuvent représenter une source importante de radicaux, notamment en milieu urbain [Kanaya et al., 2007]. On obtient ainsi un terme de production de radicaux P_{R2} supérieur ou égal à P_{R1} :

$$P_{\text{R2}} = P_{\text{R1}} + \sum k_{\text{O}_3 + \text{alkene}} [\text{alkene}] [\text{O}_3] \Phi_{\text{OH2}} \quad (4. 3)$$

Φ_{OH2} représente, dans l’équation (4. 3), le taux de production des radicaux à partir des réactions respectives de l’ozone avec les alcènes et $k_{\text{O}_3 + \text{alkene}}$ représente la constante de réaction de la réaction entre l’ozone et un alcène [Calvert, 2000].

L’approximation de l’état quasi stationnaire (PSS) considère que le taux de production des radicaux est en équilibre avec le taux de perte des radicaux. Ainsi, il est possible de calculer des concentrations d’OH à l’état quasi stationnaire, en considérant les taux de production P_{R1} et P_{R2} , selon les équations suivantes :

$$[\text{OH}]_{\text{PSS1}} = P_{\text{R1}} / (k_{\text{OH}+\text{NO}} [\text{NO}] + k_{\text{OH}+\text{NO}_2} [\text{NO}_2]) \quad (4. 4)$$

$$[\text{OH}]_{\text{PSS2}} = P_{\text{R2}} / (k_{\text{OH}+\text{NO}} [\text{NO}] + k_{\text{OH}+\text{NO}_2} [\text{NO}_2]) \quad (4. 5)$$

Ces calculs ne sont réalisés que si l'ensemble des paramètres compris dans les équations ((4. 1) à (4. 5)) sont mesurés. Avec ces restrictions, les concentrations d'OH ont pu être calculées par le PSS pour 7 jours de la campagne MEGAPOLI été et pour 25 jours de la campagne CalNex (1610 points de calcul).

4.1.2 Modèle de boîte avec le Master Chemical Mechanism (MCM)

Pour une analyse plus complète de la chimie radicalaire se déroulant dans les divers environnements expérimentés au cours de cette étude, l'utilisation d'un modèle ou l'ensemble des sources et des puits des radicaux OH, HO₂ et RO₂ sont pris en compte a été nécessaire. Les concentrations des radicaux ainsi que leurs bilans ont donc été calculés à partir d'un modèle 0D contraint avec l'ensemble des mesures à notre disposition aussi bien en termes d'espèces chimiques que de paramètres environnementaux. Ce modèle contenait un mécanisme chimique détaillé représentant l'état de nos connaissances sur la chimie atmosphérique gazeuse : le Master Chemical Mechanism v3.1 [Jenkin et al., 1997; Saunders et al., 2003; Jenkin et al., 2003; Bloss et al., 2005]. De plus, la partie inorganique du modèle a été mise à jour avec les données cinétiques du modèle SAPRC07 (<http://www.engr.ucr.edu/~carter/SAPRC/>) [Carter, 2010]. Le mécanisme MCM utilisé dans le modèle inclus l'oxydation de l'ensemble des espèces organiques mesurées. Il contient environ 5000 espèces et 14000 réactions. L'intégration temporelle des équations du modèle a été résolue en utilisant le solveur « two-step » décrit par Verwer et al (1994, 1996).

Le modèle a été contraint pour les trois campagnes avec les paramètres environnementaux mesurés suivants : l'humidité relative (HR), la température, la pression, J(O¹D), J(NO₂) et J(HONO). Les fréquences de photolyse non-mesurées ou non contraintes durant les campagnes ont été calculées comme une fonction de l'angle zénithal en utilisant le modèle de radiation TUV, puis corrigées en utilisant les mesures de J(NO₂) et de J(O¹D). Les fréquences de photolyse ainsi calculées ont été multipliées par le rapport entre les J(O¹D) calculées par TUV et mesurées, pour les espèces se photolysant à des longueurs d'onde inférieures à 330nm et par le rapport entre les J(NO₂) calculées par TUV et mesurées, pour les espèces se photolysant à des longueurs d'onde supérieures à 330nm. Pour les campagnes MEGAPOLI, le modèle était également contraint avec les valeurs de hauteur de couche limite mesurées par le LIDAR du SIRTa. Pour la campagne CalNex, nous ne disposions pas de mesures de hauteur

de couche limite, un profil journalier typique moyen a donc été utilisé comme contrainte pour le modèle [Emmerson et al., 2007] (cf. Figure 4.1).

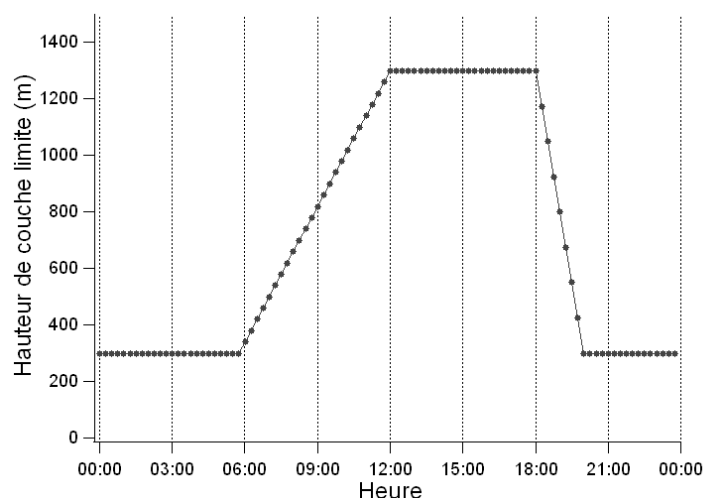


Figure 4.1 : Profil de la hauteur de couche limite pour les simulations de la campagne CalNEX.

Le modèle a également été contraint avec les mesures des concentrations d'espèces à plus long temps de vie suivantes: NO, NO₂, O₃, CO, CO₂, HCHO et HONO pour l'ensemble des trois campagnes. Au cours des campagnes MEGAPOLI, la mesure du méthane a également été contrainte alors qu'une concentration fixe de 2 ppm a été imposée pour les simulations se rapportant à la campagne CalNex. Cette concentration de 2 ppm correspond à une concentration moyenne de CH₄ dans l'atmosphère [Delmas et al., 2005], et est très proche de la concentration de méthane moyenne rencontrée durant MEGAPOLI été (1,9 ppm). De la même manière, une concentration de 0,5 ppm de H₂ a été fixée pour les simulations se rapportant à la campagne CalNex alors qu'aucune contrainte d'H₂ n'a été réalisée pour les campagnes MEGAPOLI. Cette concentration de 0,5 ppm d'H₂ correspond à une concentration moyenne dans l'atmosphère [Delmas et al., 2005]. Au cours de la campagne CalNex, des mesures de SO₂ ainsi que d'HNO₃ ont également été réalisées et contraintes dans le modèle. Malheureusement, ces composés n'étaient pas mesurés au cours des campagnes MEGAPOLI et n'ont donc pas pu être contraints dans le modèle pour les simulations de ces deux campagnes. En plus de ces mesures, les concentrations d'un grand nombre de COV mesurées au cours des trois campagnes ont également été contraintes : 32 COV pour la campagne MEGAPOLI été (listés en Tab 3.2), 28 COV pour la campagne MEGAPOLI hiver (listés en Tab 3.4) et 39 COV pour la campagne CalNex (listés en Tab 3.6). En plus des mesures de

COV répertoriés dans la Tab 3.6, les mesures de 3 alcools et de 4 acides organiques ont été réalisées au cours de la campagne CalNex et contraintes dans le modèle pour les simulations de cette campagne : le méthanol, l'éthanol, et l'isopropanol pour les alcools et l'acide formique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide propanoïque pour les acides organiques.

Durant la campagne MEGAPOLI été, aucune mesure de propane ni de benzène n'était disponible. Ces composés sont des espèces primaires importantes. Ainsi, pour contraindre le modèle avec ces composés, les concentrations de benzène et de propane ont été calculées en utilisant leurs relations quadratiques avec respectivement le toluène et le butane. Ces relations ont été déterminées à partir des concentrations de ces quatre composés mesurées au cours d'une campagne de préparation de la campagne MEGAPOLI qui s'est déroulée à l'été 2008 sur le même site de mesure, i.e. le site du SIRTa. Ces relations conduisent à de bonnes corrélations avec des R^2 de 0,71 et 0,83 respectivement pour les couples benzène/Toluène et propane/butane. Afin de tester l'influence de ces espèces sur la chimie radicalaire mais aussi d'estimer l'erreur éventuelle occasionnée par l'estimation des concentrations de ces composés, des tests de sensibilité ont été réalisés en faisant varier les concentrations estimées de ces deux composés d'un facteur 10. La variation des concentrations de ces composés d'un facteur 10 permet de couvrir l'intégralité des gammes de concentrations rencontrées en milieu suburbain. La multiplication des concentrations de benzène estimées par 10 ou 0,1 a conduit à de très légères différences dans les concentrations de radicaux simulées par le modèle : respectivement 0,05% et 0,01% pour OH, 0,60% et 0,06% pour HO₂ et 1,50% et 0,10% pour RO₂. De la même façon, de très légères différences dans les concentrations de radicaux simulées sont observées lorsque les concentrations de propane simulées sont multipliées par 10 ou 0,1 : respectivement 0,20% et 0,02% pour OH, 0,60% et 0,06% pour HO₂ et 0,20% et 0,02% pour RO₂. Ces différences sont très faibles devant l'incertitude de la mesure des radicaux (cf. chapitre 2), l'absence de mesure de concentrations de benzène et propane durant la campagne MEGAPOLI été n'a donc pas été insurmontable.

Alors que pour les trois campagnes, la plupart des COV primaires étaient mesurés et donc contraints dans le modèle (à l'exception des alcènes, voir par ailleurs), seuls quelques COV secondaires étaient détectés (HCHO, quelques aldéhydes, quelques cétones...). Ces espèces secondaires non-mesurées peuvent avoir une influence importante sur la production, la propagation et la terminaison du cycle radicalaire [Emmerson et al., 2005b ; Volkamer et al., 2010 ; Kato et al., 2011 ; Liu et al., 2012]. Les concentrations des espèces organiques

secondaires non mesurées ont été estimées dans le modèle en utilisant trois méthodes distinctes telles que décrites ci-dessous :

Méthode 1 : Elle consiste en la formation des espèces secondaires par l'oxydation des composés mesurés chaque jour de la campagne jusqu'à obtenir un état stationnaire journalier. Chaque jour (de minuit à minuit) a donc été simulé plusieurs fois avec le modèle contraint jusqu'à ce que les concentrations des espèces secondaires non mesurées atteignent la stationnarité. L'état stationnaire pour les concentrations de secondaires non mesurés a été atteint au bout d'une répétition de 5 jours de simulation. Puisque chaque jour était considéré de manière indépendante, les concentrations des espèces secondaires non-mesurées sont remises à zéro au début du prochain jour à simuler. Cette approche a été utilisée de nombreuses fois dans la littérature pour des études similaires [Carslaw et al., 2001 ; Emmerson et al., 2007 ; Kanaya et al., 2007 ; Elshorbany et al., 2009 ; Bloss et al., 2010]. Cette version du modèle sera appelé « 5-day spin up model » dans ce manuscrit et fera office de modèle de référence.

Méthode 2 : Elle consiste en l'accumulation des espèces secondaires formées à partir de l'oxydation des composés mesurés pendant plusieurs heures à chaque pas de temps. Un temps d'accumulation de 1h à 2h a été considéré. Les concentrations d'espèces non mesurées ont été simulées à chaque pas de temps de 10min pour une période de temps imposée (i.e. 1h ou 2h) avec les paramètres mesurés contraints conservés constants. Puisque chaque pas de temps de 10 min est considéré de manière indépendante, les concentrations d'espèces secondaires non mesurées sont remises à zéro au pas de temps suivant. Ces deux versions du modèle seront appelées « cumul 1h model » et « cumul 2h model » selon le temps d'accumulation utilisé.

Méthode 3 : Elle consiste en la dilution des espèces secondaires formées à partir de l'oxydation des espèces mesurées. Le modèle tourne sur l'ensemble de la période à étudier (l'ensemble de la campagne étudiée), contraint toutes les 10min avec les données mesurées, avec une perte par dilution ajoutée et correspondant à un temps de résidence de 1 à 2h pour les espèces secondaires non mesurées. En amont de la période à simuler, deux jours de simulations sont rajoutés pour permettre aux concentrations des COV secondaires d'atteindre un état stationnaire. Ces versions du modèle sont appelées 1h dilution model et 2h dilution model selon le temps de résidence fixé pour le terme de perte par dilution.

L'impact de l'utilisation de ces différentes méthodes sur les concentrations de radicaux simulées a été testé pour la campagne MEGAPOLI été, en utilisant les données mesurées au cours de cette période ainsi que les dates et le site de celle-ci. Les corrélations obtenues entre

les concentrations de radicaux simulées par les différentes versions du modèle avec la version de référence du modèle sont présentées en Figure 4.2.

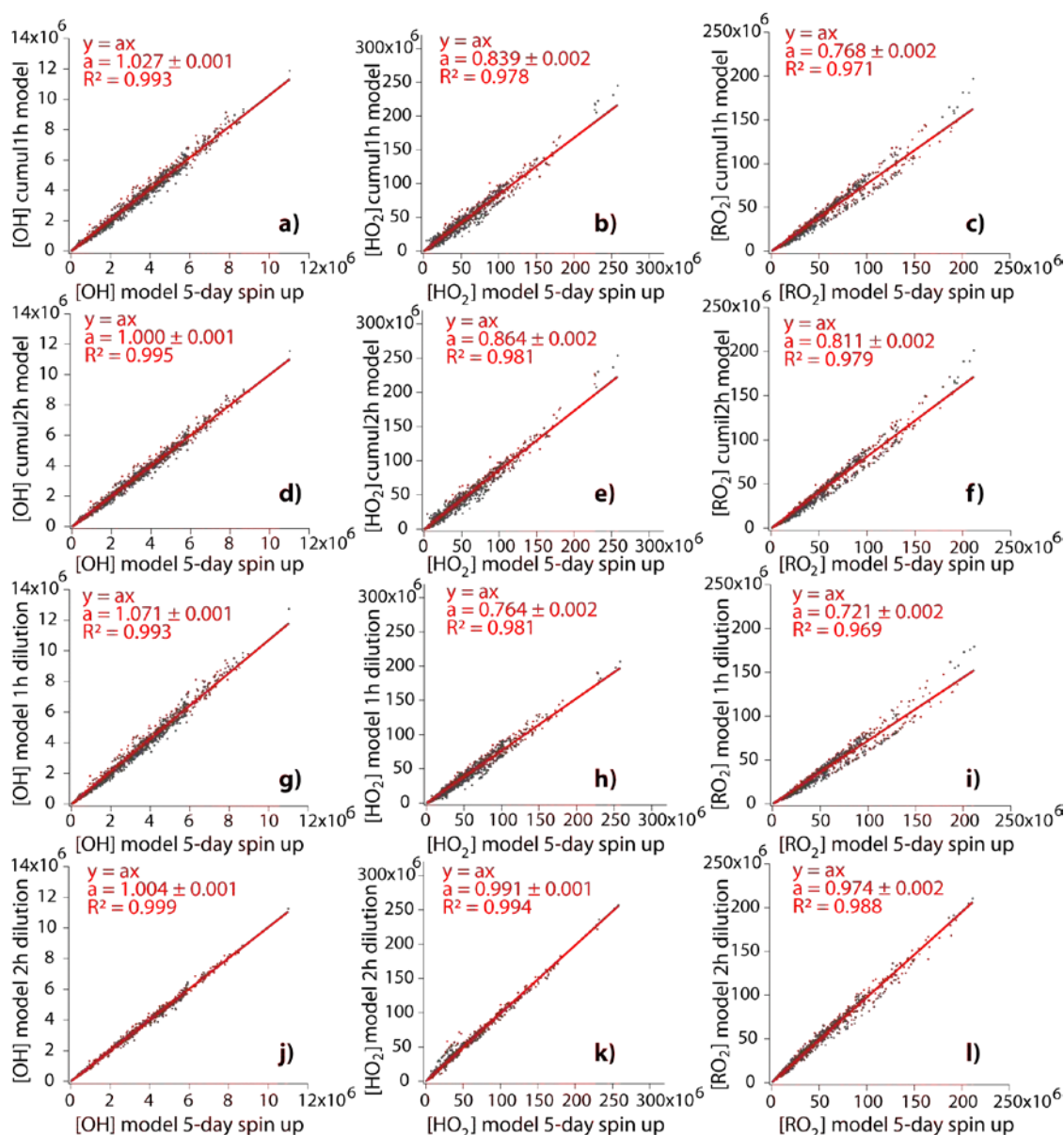


Figure 4.2 : Corrélations entre les concentrations de radicaux simulées par les trois versions du modèle pour la campagne MEGAPOLI été

Les corrélations entre les concentrations de radicaux simulées par les deux méthodes cumulatives (cumul1h model et cumul2h model) et celles simulées par la méthode de référence sont présentées dans les panneaux a) à f) de la Figure 4.2. Comparées au modèle de référence, les concentrations d'OH simulées sont augmentées de 2,7% pour le cumul1h model alors qu'aucune modification notable n'est observée pour le cumul2h model ; les concentrations simulées de HO₂ et RO₂ sont quant à elles réduites respectivement de 19% et

30% pour le cumul1h model et respectivement de 16% et 23% pour le cumul2h model. Ces résultats peuvent être expliqués par les plus faibles concentrations obtenues pour les COV secondaires non mesurés avec ces deux versions du modèle comparées à celles obtenues avec le modèle de référence.

Les corrélations entre les concentrations de radicaux simulées par la méthode 3 (1h dilution model et 2h dilution model) et celles simulées par la méthode de référence sont présentées dans les panneaux g) à l) de la Figure 4.2. Aucune différence significative n'est observée entre les concentrations de radicaux simulées par le 2h dilution model et la version de référence du modèle (0,4, 0,9 et 2,7% respectivement pour OH, HO₂ et RO₂). Des différences plus importantes sont observées pour le 1h dilution model. En effet, les concentrations simulées d'OH sont augmentées de 7,1% et les concentrations modélisées d'HO₂ et de RO₂ sont réduites respectivement de 31% et 39% comparées à celles modélisées par le modèle de référence. Ces différences peuvent être expliquées par des concentrations de secondaires simulées plus faibles avec le 1h dilution model comparées à celles simulées par le modèle de référence.

On remarque donc que la méthode utilisée pour simuler les concentrations de composés secondaires non mesurés entraîne des différences importantes dans les concentrations de radicaux simulées. Cependant, aucune de ces méthodes n'est complètement satisfaisante pour estimer ces concentrations de COV secondaires à priori. En effet, pour comparer les concentrations de COV secondaires mesurées avec celles simulées, le modèle a été utilisé avec les différentes versions présentées en enlevant la contrainte pour la Méthyl-Vinyl-Cétone (MVK) pour les 5 premiers jours de la campagne MEGAPOLI été. Les résultats de ces simulations sont présentés en Figure 4.3.

La MVK a été choisie pour ce test car elle est un produit essentiellement secondaire (entre autre de l'isoprène) avec aucune source primaire significative identifiée et elle a de plus un temps de vie assez long (approximativement 20h vis-à-vis d'OH [Cox et al., 1980]). La MVK représente ainsi une cible parfaite.

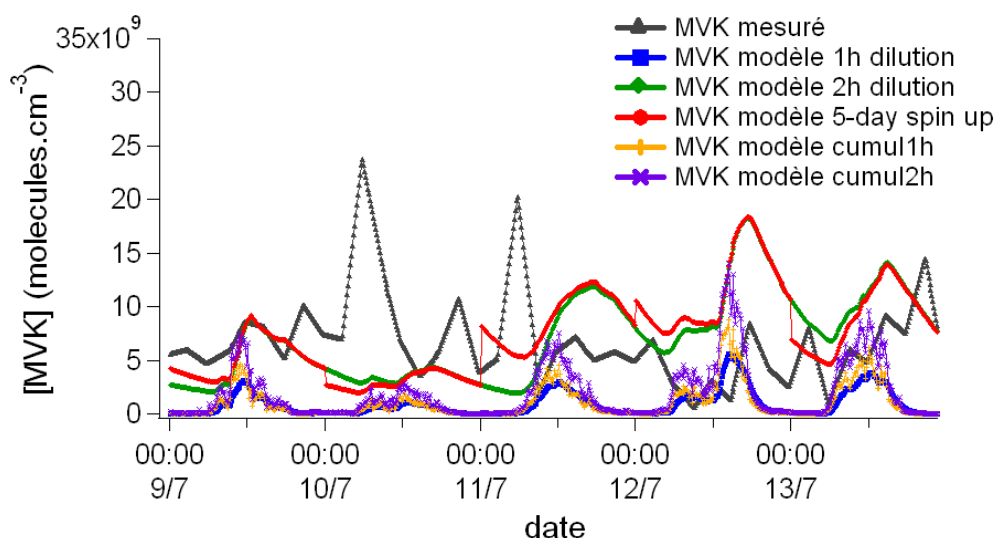


Figure 4.3 : Comparaison des concentrations de MVK mesurées et simulées par les différentes versions du modèle pour les 5 premiers jours de la campagne MEGAPOLI été.

Les concentrations simulées avec les différentes versions du modèle sont dans le bon ordre de grandeur des concentrations mesurées. Cependant, aucune version du modèle ne permet de représenter le profil journalier des concentrations mesurées de MVK. Il est ainsi difficile d'identifier la meilleure version du modèle. En revanche, ce test montre que les différentes versions du modèle permettent d'encadrer les concentrations des composés secondaires non mesurés la plupart du temps.

Finalement, des vitesses de dépôt sec ont été assignées dans le modèle aux espèces stables et appliquées pour une hauteur de couche limite qui a été contrainte dans le modèle à partir des mesures in-situ réalisées sur le site de mesure pour les campagnes MEGAPOLI été et hiver [Haefelin et al., 2012] et des estimations selon un profil journalier type pour la campagne CalNex (voir descriptions contraintes dans cette même section). Les vitesses de dépôt utilisées sont celles indiquées par Derwent (1996) pour NO_2 ($0,15 \text{ cm.s}^{-1}$), HNO_3 (2 cm.s^{-1}), O_3 ($0,5 \text{ cm.s}^{-1}$), SO_2 ($0,5 \text{ cm.s}^{-1}$), PAN ($0,2 \text{ cm.s}^{-1}$, supposées les mêmes pour tous les PANs) et celles indiquées par Brasseur et al. (1998) pour HCHO ($0,33 \text{ cm.s}^{-1}$, supposées les mêmes pour tous les aldéhydes), H_2O_2 ($1,1 \text{ cm.s}^{-1}$), méthyl- et ethyl- nitrate ($1,1 \text{ cm.s}^{-1}$, supposées les mêmes pour tous les nitrates organiques), et CH_3OOH ($0,55 \text{ cm.s}^{-1}$, supposées les mêmes pour tous les peroxydes organiques). Pour les espèces multifonctionnelles, la vitesse de dépôt la plus forte des fonctions contenues dans l'espèce est appliquée. Pour les autres espèces non répertoriées dans la liste ci-dessus, une vitesse de dépôt de $0,5 \text{ cm.s}^{-1}$ a été appliquée. Pour voir l'influence de cette valeur de vitesse de dépôt fixée par défaut, des simulations ont été

effectuées pour la campagne MEGAPOLI été en faisant varier cette valeur entre 0 et 2 cm.s^{-1} . Ces variations dans les valeurs de vitesse de dépôt pour les espèces non listées ci-dessus engendrent de faibles modifications des concentrations de radicaux simulées (entre 0,1% et 0,3% pour OH, entre 2,1% et 3,1% pour HO_2 et entre 2,5% et 3,6% pour RO_2) par le modèle de référence. Ces résultats sont listés dans la Tab 4. 1 et représentés en Figure 4.15.

4.2 Cas de la campagne MEGAPOLI été au SIRT

Au cours de la campagne MEGAPOLI été au SIRT, des conditions nuageuses avec une photochimie assez peu intense ont prévalu. De plus, la plupart du temps, des masses d'air « propres » atteignaient le site de mesure avec donc des concentrations de polluants assez faibles bien que dans un environnement suburbain (cf. chapitre 3). Au cours de cette campagne, des mesures de radicaux OH et ($\text{HO}_2 + \text{RO}_2$) étaient réalisées, ce qui nous a permis de tester la capacité des deux méthodologies présentées dans les sections 4.1.1 et 4.1.2, i.e. l'approximation de l'état quasi stationnaire (PSS) et le modèle 0D, à représenter les concentrations de radicaux. De plus, le bilan radicalaire au cours de cette campagne a pu être estimé grâce aux simulations effectuées à partir d'un modèle 0D contenant le MCM et contraint avec l'ensemble des paramètres mesurés.

4.2.1 Comparaisons entre concentrations d'OH mesurées et calculées par le PSS

Pour évaluer si la chimie radicalaire se déroulant dans l'environnement suburbain de Palaiseau, peut être expliquée par une simple approche de l'état quasi stationnaire, une comparaison entre les concentrations d'OH calculées par le PSS et mesurées a été effectuée et est présentée en Figure 4.4 pour l'intégralité de la campagne et en Figure 4.5 pour un profil journalier moyen. Les concentrations d'alcènes n'étaient pas mesurées au cours de la campagne MEGAPOLI été en raison du fait que leurs concentrations étaient inférieures à la limite de détection de notre instrument (exception faite du méthyl-propène). Pour le calcul des concentrations OH PSS₂ incluant l'ozonolyse des alcènes, les concentrations de 10 alcènes d'origine anthropiques (du propène à l'heptène) ont donc été fixées à 100 ppt. Cette concentration de 100 ppt représente la limite de détection de notre instrument. Ceci permet ainsi d'obtenir une estimation haute de l'impact des alcènes sur les niveaux d'OH calculés par

PSS. En plus de l'ozonolyse de ces 10 alcènes, les ozonolyses de l'isoprène, de l'alpha-pinène, du bêta-pinène et du limonène, tous mesurées durant la campagne, ont été ajoutées dans le calcul d'OH PSS₂.

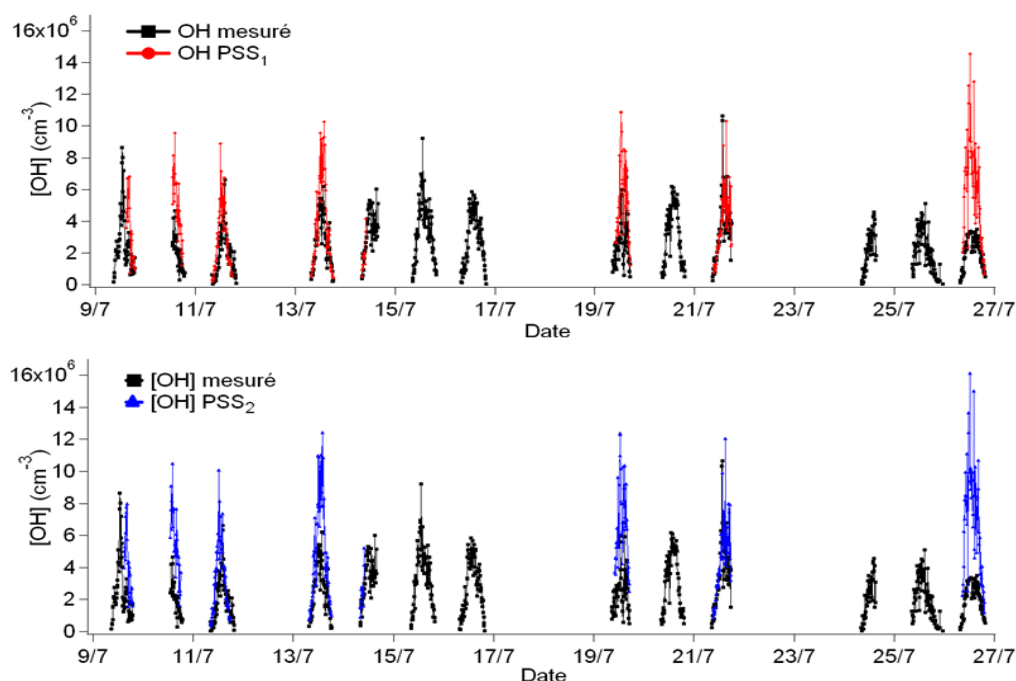


Figure 4.4 : Comparaison entre les concentrations d'OH mesurées et calculées par deux équations PSS incluant (PSS₂) ou non (PSS₁) l'ozonolyse des alcènes comme source d'OH.

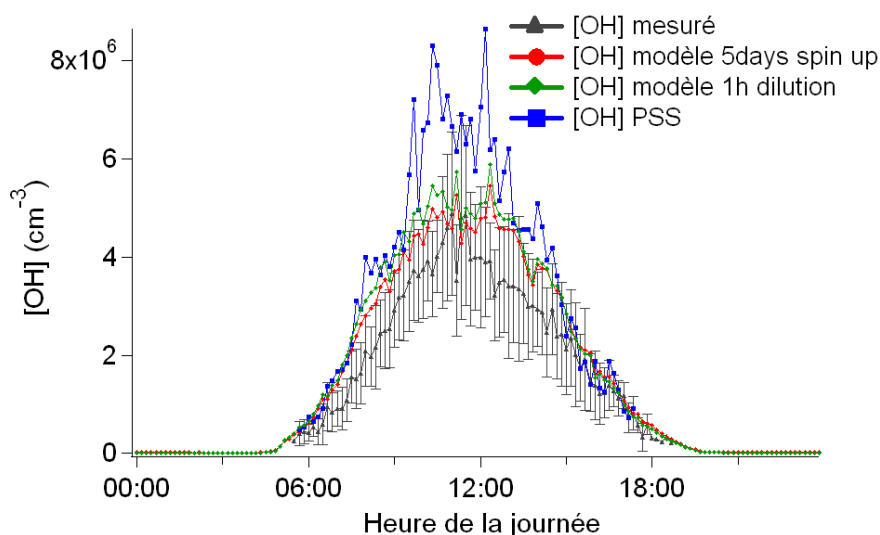


Figure 4.5 : Profil journalier moyen des concentrations d'OH mesurées, calculées par PSS (PSS₁) et modélisées par les versions 5-day spin up model et 1h dilution model du modèle. Les barres d'incertitudes pour les concentrations d'OH mesurées représentent l'écart type des mesures d'OH pour l'ensemble de la campagne MEGAPOLI été.

Les corrélations entre les concentrations d'OH mesurées et calculées avec les deux équations du PSS ((4. 4), (4. 5)) sont présentées en Figure 4.6.

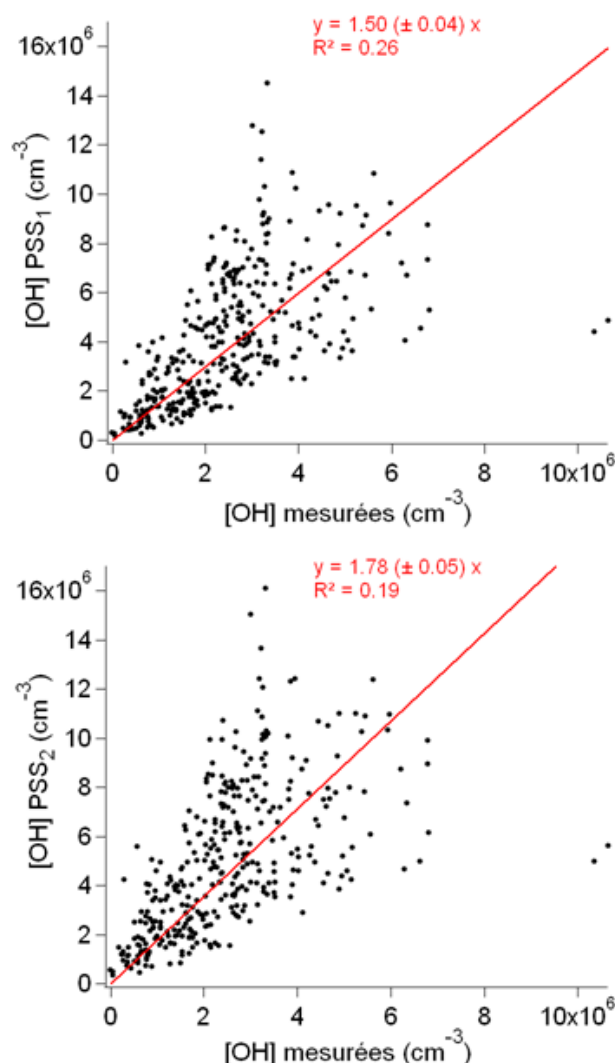


Figure 4.6 : Corrélations entre les concentrations d'OH mesurées et calculées par PSS (PSS₁ panneau du haut) et PSS₂ panneau du bas)).

Ces comparaisons montrent une surestimation importante des concentrations d'OH calculées par les deux équations PSS. La Figure 4.6 présente une surestimation de la mesure par le calcul d'un rapport 1,50 pour les concentrations d'OH PSS₁ et de 1,78 pour les concentrations d'OH PSS₂ en moyenne. Lorsque l'ozonolyse des alcènes est prise en compte dans le calcul, cela conduit à une augmentation des concentrations d'OH calculées via le PSS d'environ 18%. Cette augmentation des concentrations calculées d'OH représente la borne supérieure de l'influence des alcènes sur les concentrations d'OH puisque les concentrations des alcènes

non mesurées ont été fixées à la limite de détection de notre instrument (100 ppt). Si l'on considère uniquement les alcènes mesurés dans le calcul de $[\text{OH}]_{\text{PSS2}}$, principalement le méthyl-propène et l'isoprène, l'augmentation des concentrations d'OH calculées via le PSS₂ est de seulement 3% comparée avec les concentrations $[\text{OH}]_{\text{PSS1}}$.

Pour identifier la cause de ces surestimations, l'évolution du rapport entre les concentrations $[\text{OH}]_{\text{PSS1}}$ et $[\text{OH}]$ mesurées a été tracée en fonction de la concentration de NO_x , et est présentée en Figure 4.7. D'après ce graphique, il semble que les concentrations d'OH calculées par le PSS soient en bon accord avec les mesures d'OH lorsque les concentrations de NO_x sont plus élevées. En effet, lorsque les concentrations de NO_x sont supérieures à 10 ppb, le rapport entre concentrations d'OH calculées et mesurées tend vers 1. Ainsi, l'approximation de l'état quasi stationnaire semble être suffisante pour représenter les concentrations d'OH dans des environnements pollués riches en NO_x , comme cela a déjà été observé à Santiago du Chili, ville très polluée d'Amérique du Sud [Elshorbany et al., 2009]. En revanche, à des concentrations de NO_x plus faibles, le calcul surestime largement les concentrations d'OH mesurées, les concentrations calculées pouvant être cinq fois supérieures aux concentrations mesurées pour les concentrations de NO_x les plus faibles.

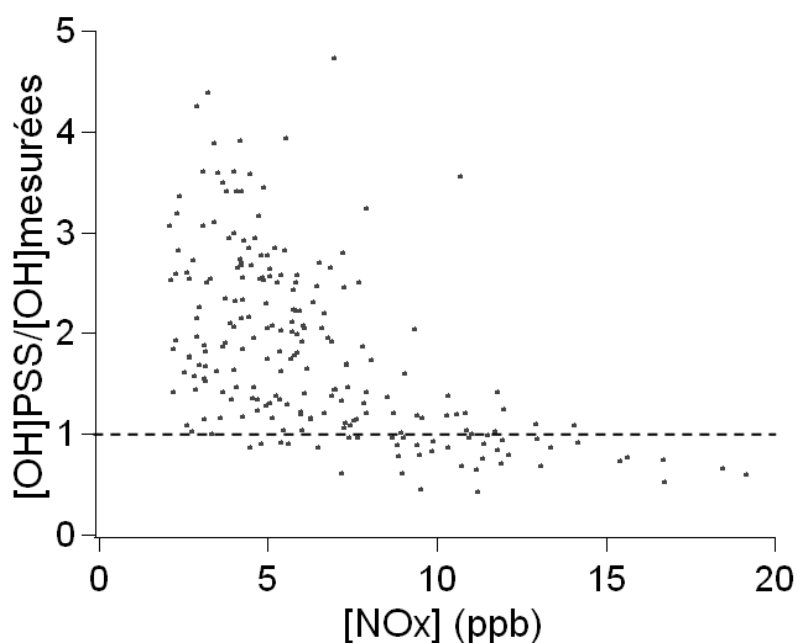


Figure 4.7 : Evolution du rapport $[\text{OH}]_{\text{PSS1}}/[\text{OH}]_{\text{mesurées}}$ en fonction des concentrations de NO_x . La droite pointillée représente un rapport de 1.

L'approximation de l'état quasi-stationnaire, présentée ici, semble donc être inappropriée pour expliquer la chimie radicalaire sous des conditions de NO_x faibles ou intermédiaires telles que rencontrées dans l'environnement suburbain de Palaiseau durant la campagne MEGAPOLI été. Le manque de réactions puits, telles que les réactions entre radicaux peroxy ($\text{HO}_2 + \text{HO}_2$ ou $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$) ou entre les radicaux organo-peroxy (RO_2) et les NO_x , peut expliquer l'incapacité des calculs de concentrations d'OH via le PSS à reproduire les mesures. Dans l'environnement de Palaiseau, une approche plus complexe prenant en compte l'ensemble des processus chimiques connus est donc nécessaire pour mieux représenter la chimie radicalaire se déroulant sur ce site.

4.2.2 Comparaisons entre les concentrations des radicaux mesurées et simulées par le modèle 0D (MCM)

Les concentrations d'OH simulées par deux versions du modèle sont comparées aux concentrations d'OH mesurées et présentées en Figure 4.8. Les deux versions du modèle sélectionnées sont : le 5-day spin up model qui est la version de référence et le 1h dilution model. Ces deux versions représentent deux versions extrêmes du modèle (voir section 4.1.2) et c'est pourquoi elles ont été sélectionnées. Les profils journaliers moyens des concentrations d'OH mesurées et simulées par ces deux versions du modèle sont également présentés en Figure 4.5 avec les concentrations d'OH calculées par PSS.

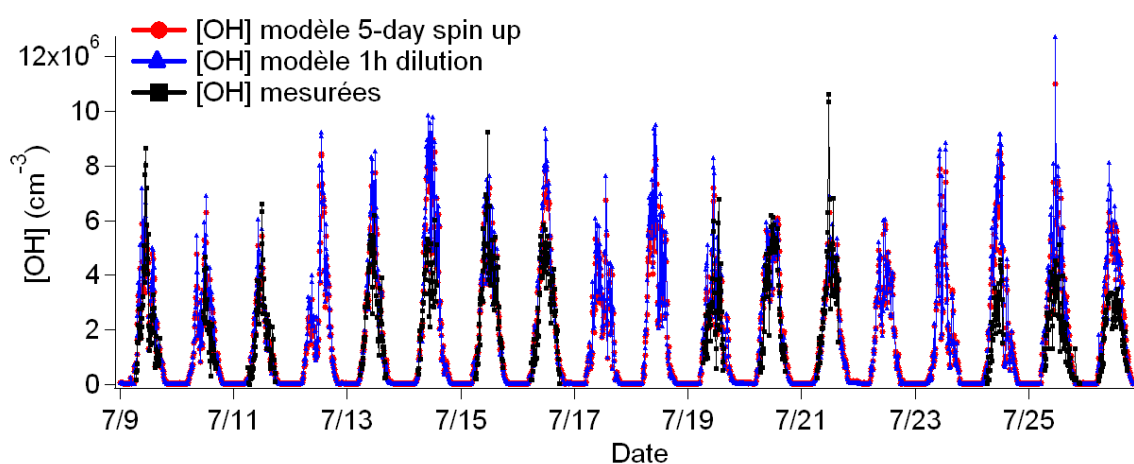


Figure 4.8 : Comparaisons des concentrations d'OH mesurées (carrés noirs) et simulées par deux versions du modèle : 5-day spin up model (cercles rouges) et 1h dilution model (triangles bleus).

Les résultats du modèle sont en bon accord avec les mesures pour plusieurs jours de la campagne (les 09, 11, 13, 15, 19, 20 et 21 Juillet), les différences observées étant dans la gamme des incertitudes de la mesure. Certains autres jours, le modèle semble surestimer assez largement la mesure (les 10, 14, 24, 25 et 26 Juillet). Les profils journaliers moyens en Figure 4.5 indiquent que le modèle conduit à une amélioration importante de l'estimation des concentrations d'OH mesurées comparée au calcul via le PSS.

Les corrélations entre les concentrations d'OH observées et simulées par les deux versions du modèle sont présentées en Figure 4.9. Ces corrélations ne prennent en compte que les points où les mesures des espèces suivantes étaient disponibles : O₃, CO, NO, NO₂, HONO et HCHO.

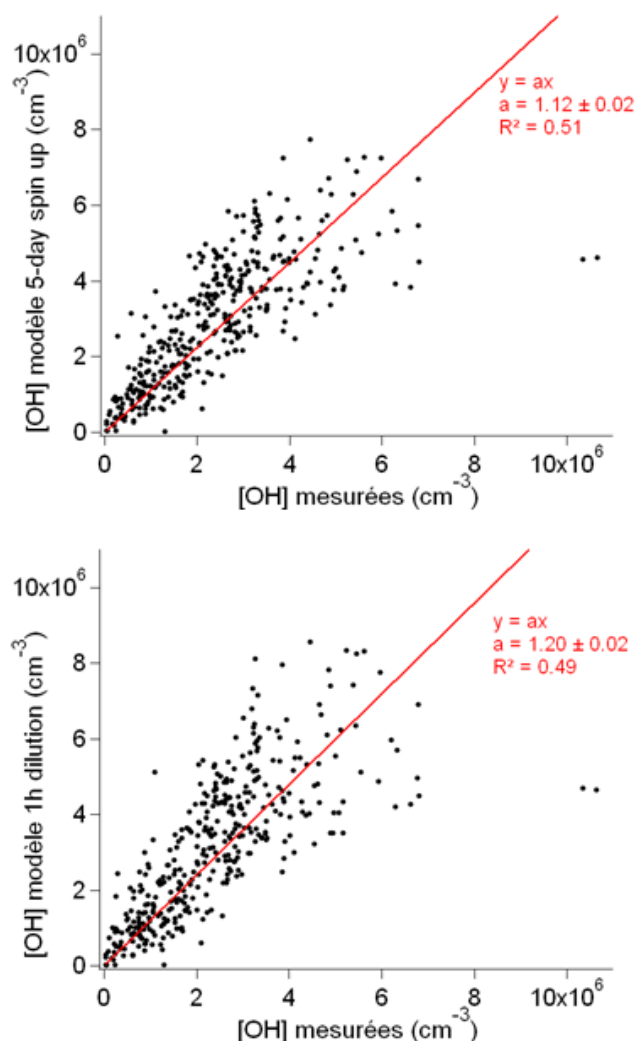


Figure 4.9 : Corrélations entre concentrations d'OH simulées par le 5-day spin up model (panneau du haut)) ou le 1h dilution model (panneau du bas)) et mesurées.

Les pentes des régressions linéaires de ces corrélations sont de 1,12 et 1,20 respectivement pour le modèle de référence et le 1h dilution model, alors que la pente de la régression de la corrélation entre la mesure d'OH et le calcul d'OH via le PSS était de 1,50. Ceci indique également l'amélioration de la représentation des concentrations observées d'OH par le modèle comparé au calcul via le PSS. Cependant, certaines divergences persistent encore et doivent être investiguées. L'évolution du rapport $[\text{OH}]_{\text{modélisées}}/[\text{OH}]_{\text{mesurées}}$ en fonction de la concentration de NO_x est ainsi présentée en Figure 4.10. Aucune relation claire n'est observée entre les niveaux de NO_x et la surestimation du modèle, au contraire du PSS (cf. Figure 4.7).

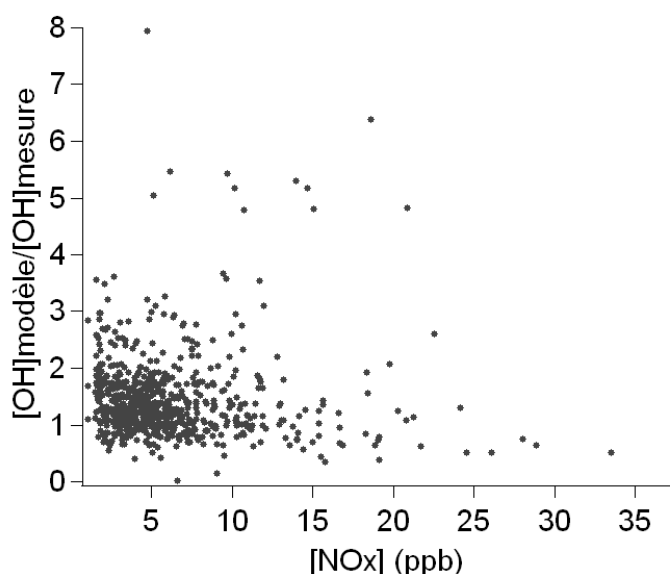


Figure 4.10 : Variation du rapport $[\text{OH}]_{\text{modélisées}}/[\text{OH}]_{\text{mesurées}}$ en fonction de la concentration de NO_x . La version du modèle utilisée est la version de référence (5-day spin up model). La ligne pointillée représente un rapport de 1.

Ainsi, le modèle incluant une description détaillée des sources et des puits des radicaux permet de mieux représenter les processus impliqués dans le bilan d'OH que l'approximation de l'état quasi stationnaire, sous les conditions expérimentées durant la campagne MEGAPOLI été au SIRTa.

La comparaison des concentrations de radicaux peroxy ($\text{HO}_2 + \Sigma \text{RO}_2$) mesurées et simulées par les deux mêmes versions du modèle sont présentées en Figure 4.11.

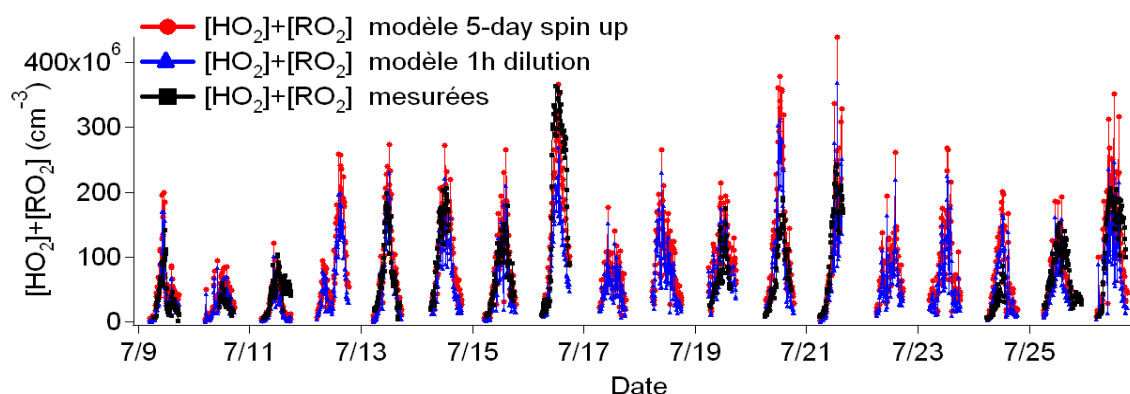


Figure 4.11 : Comparaisons des concentrations de $[\text{HO}_2] + [\text{RO}_2]$ mesurées (carrés noirs) et simulées par deux versions du modèle : 5-day spin up model (cercles rouges) et 1h dilution model (triangles bleus).

La plupart du temps, les deux scénarios extrêmes permettent d'encadrer les concentrations de $[\text{HO}_2 + \text{RO}_2]$ mesurées. C'est le cas pour les jours suivants : les 09, 10, 11, 13, 14, 15, 19, 21, 25 et 26 Juillet. Cependant, les concentrations de $[\text{HO}_2 + \text{RO}_2]$ simulées par les deux versions du modèle surestiment les concentrations de $[\text{HO}_2 + \text{RO}_2]$ mesurées les 20 et 24 Juillet et sous-estiment ces concentrations le 16 Juillet. Les concentrations de NO_x étaient assez faibles les 20 et 24 Juillet ($[\text{NO}_x] < 5$ ppb), et assez élevées le 16 Juillet ($[\text{NO}]$ atteignant 18 ppb le matin et 30 ppb l'après-midi). Cependant, de tels niveaux de NO_x ont également pu être observés d'autres jours de la campagne sans que cela ne se traduise par les mêmes divergences du modèle avec la mesure. Ainsi, aucune relation claire n'est observée entre la divergence du modèle et les concentrations de NO_x (cf. Figure 4.12).

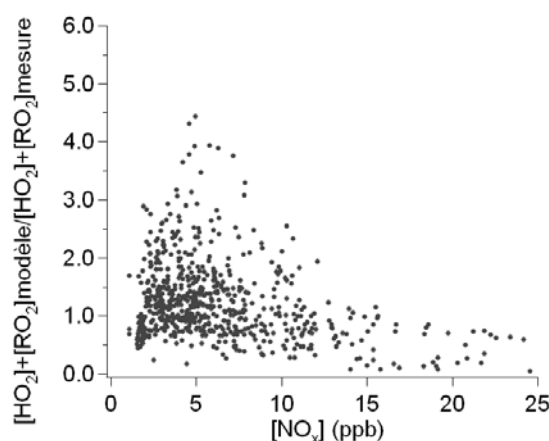


Figure 4.12 : Variation du rapport $[\text{HO}_2 + \text{RO}_2]$ modélisées/ $[\text{HO}_2 + \text{RO}_2]$ mesurées en fonction de la concentration de NO_x . La version du modèle utilisée est la version de référence (5-day spin up model). La ligne pointillée représente un rapport de 1.

De plus, une analyse des calculs de rétrotrajectoires effectués par le modèle FLEXPART [Stohl et al., 2005], pour ces trois jours ne montre pas une relation claire entre l'origine de la masse d'air et les divergences entre le modèle et la mesure. En effet, des origines de masse d'air similaires sont observées pour les 16 et 21 Juillet (masses d'air en provenance du sud-ouest avec un temps de résidence au dessus des terres plus important) et entre les 14, 19, 20 et 24 Juillet (masses d'air en provenance de l'ouest avec un temps de résidence court au dessus des terres) sans que cela ne se traduise par des similitudes dans les divergences entre les concentrations de $[\text{HO}_2 + \text{RO}_2]$ simulées et mesurées.

Les corrélations entre les concentrations de $[\text{HO}_2 + \text{RO}_2]$ mesurées et simulées par les deux versions du modèle sont présentées en Figure 4.13.

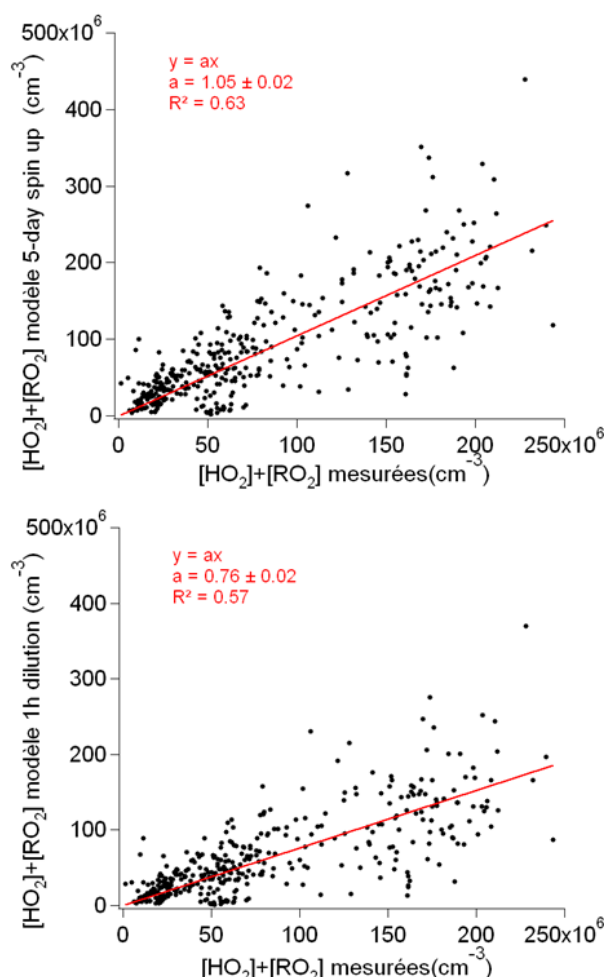


Figure 4.13 : Corrélations entre concentrations de RO_x simulées par le 5-day spin up model (panneau du haut)) ou le 1h dilution model (panneau du bas)) et mesurées.

On remarque qu'un bon accord est observé en moyenne entre le modèle de référence et la mesure avec une pente de corrélation de 1,05 alors que les concentrations simulées par le « 1h

dilution model » sous-estiment la mesure en moyenne avec une pente de corrélation de 0,76. Comme pour les corrélations présentées pour OH, celles-ci ne sont effectuées que pour les pas de temps où les espèces suivantes étaient disponibles : O₃, CO, NO, NO₂, HONO et HCHO. Les profils journaliers moyens des concentrations de [HO₂+RO₂] mesurées et simulées sont présentés en Figure 4.14.

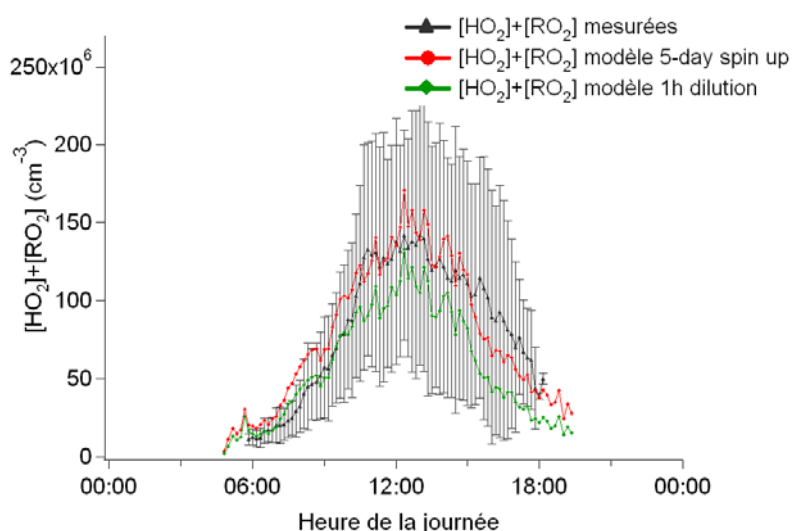


Figure 4.14 : Profil journalier moyen des concentrations de RO_x mesurées et modélisées par les versions 5-day spin up model et 1h dilution model du modèle. Les barres d'incertitudes pour les concentrations de RO_x mesurées représentent l'écart type des mesures de RO_x pour l'ensemble de la campagne.

On remarque que l'utilisation des deux versions du modèle permet d'encadrer le profil journalier moyen mesuré des concentrations de [HO₂+RO₂] sur l'ensemble de la journée. De plus, les deux versions du modèle permettent de bien représenter le profil des concentrations mesurées de [HO₂+RO₂].

4.2.3 Sensibilité des concentrations de radicaux simulées aux contraintes du modèle

Des tests de sensibilité ont été conduits pour identifier les paramètres, mesurés ou manquants, qui ont un impact important sur la simulation des concentrations de radicaux. Pour ces tests de sensibilité, le modèle a été utilisé dans sa version de référence (5-day spin up model). Les changements induits par les perturbations effectuées sur les concentrations simulées d'OH, HO₂ et RO₂ sont résumées en Tab 4. 1 et représentées en Figure 4.15.

Numéro	Perturbation	Pourcentage de changement		
		OH	HO ₂	RO ₂
0	Simulation de reference	0	0	0
1	Addition des alcènes à 50 ppt	14.9	48.3	44.4
2	Addition des alcènes à 100 ppt	25.9	94.5	92.1
3	HCHO -25%	-3.5	-5.8	-3.1
4	HCHO +25%	3.3	5.8	3.2
5	HONO -10%	-2.6	-1.4	-1.5
6	HONO +10%	2.5	1.5	1.6
7	NO _x -10%	4.5	12.8	15
8	NO _x +10%	-4.6	-11.7	-13.8
9	J x 0,8	-27	-6.8	-8.2
10	Addition de perte des radicaux à la surface des aérosols avec $\gamma_{HO_2} = 0.2$	-0.1	-0.2	-0.1
11	Addition de perte des radicaux à la surface des aérosols avec $\gamma_{HO_2} = 1$	-0.4	-1.1	-0.4
12	Vitesse de dépôt des espèces non listées en 4.1.2 fixée à 0cm.s ⁻¹	-0.2	3.1	3.6
13	Vitesse de dépôt des espèces non listées en 4.1.2 fixée à 0,1cm.s ⁻¹	-0.1	2.1	2.5
14	Vitesse de dépôt des espèces non listées en 4.1.2 fixée à 2cm.s ⁻¹	0.3	-2.4	-2.9

Tab 4. 1 : Sensibilité des concentrations simulées d'OH, HO₂ et RO₂ aux contraintes du modèle.

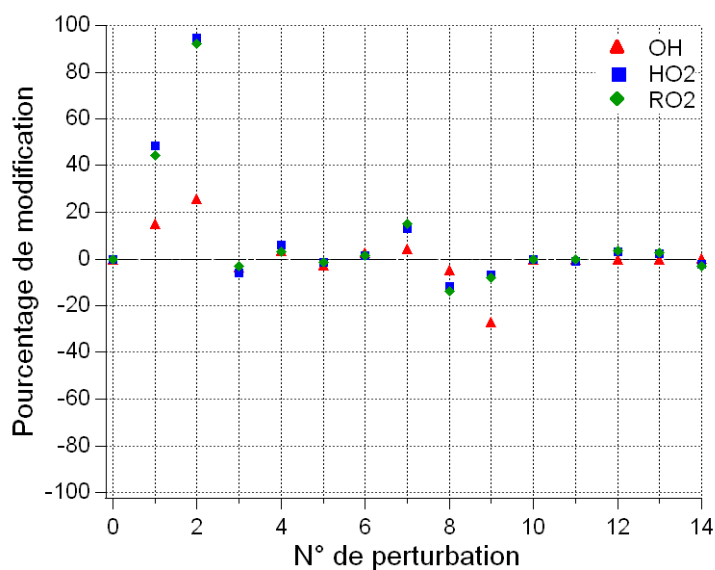


Figure 4.15 : Pourcentage moyen des perturbations des concentrations simulées d'OH (triangles rouges), d'HO₂ (carrés bleus) et de RO₂ (losanges verts) comparé à la simulation de référence.

La plupart des alcènes étaient présents à des concentrations inférieures à la limite de détection de notre instrument durant la campagne MEGAPOLI été. Même à des concentrations faibles, l'impact de l'ozonolyse des alcènes sur la formation des radicaux peut être important. Des simulations ont donc été réalisées en fixant les concentrations de 12 alcènes linéaires ou branchés d'origines anthropiques (du propène à l'hexène) à 100 ou 50 ppt. Ces concentrations correspondent respectivement à la limite de détection de l'instrument de mesure et à la moitié de cette limite de détection. Ces simulations ont conduit à une augmentation des concentrations de radicaux modélisés, avec un impact plus important pendant la nuit que pendant le jour. L'augmentation des concentrations simulées de radicaux pendant la journée (06:00-17:30 UTC) comparée à la simulation de référence varie, pour des concentrations d'alcènes de 50 et 100 ppt, entre 15% et 26% pour OH, 48% et 95% pour HO₂ et 44% et 92% pour RO₂. Ces résultats illustrent l'influence importante de l'ozonolyse des alcènes sur les concentrations de radicaux et l'importance de mesurer les alcènes de manière sensible et fiable pour réaliser une étude sur la chimie radicalaire. Cependant, l'absence de la mesure d'alcènes ne peut pas expliquer les divergences observées entre le modèle et les mesures puisque l'addition des alcènes comme contrainte du modèle tend à augmenter la surestimation du modèle pour l'ensemble des radicaux.

L'incertitude de la mesure de NO_x peut être assez élevée, notamment pour des concentrations de NO_x faible (inférieures à quelques ppb). Des tests de sensibilité ont donc été réalisés en faisant varier les concentrations de NO_x en entrée de modèle de 10% (deux fois l'incertitude de la mesure). Les concentrations simulées d'OH, d'HO₂ et de RO₂ sont changées respectivement de +4,5/-4,6%, +12,8/-11,7% et +15/-13,8% lorsque les concentrations de NO_x sont respectivement diminuées ou augmentées de 10%. Le fait que les concentrations d'HO_x (OH + HO₂) diminuent lorsque les concentrations de NO_x augmentent est typique d'un environnement saturé en NO_x (cf. chapitre 1), où l'augmentation des concentrations de NO_x résulte en une augmentation des pertes de radicaux sans que les réactions de recyclage des radicaux ne soient favorisées. Il est, de plus, intéressant de noter qu'une variation relativement faible des concentrations de NO_x engendre un changement important dans les concentrations de radicaux simulées. Ceci illustre l'importance des mesures de NO_x pour ce type d'étude et plus particulièrement pour la modélisation des radicaux.

Des incertitudes élevées sont observées pour les espèces piégées sur cartouches DNPH puis analysées en laboratoire par HPLC au cours de la campagne MEGAPOLI été (25%, cf. Tab 3.1). Parmi ces espèces, le formaldéhyde représente une source importante de radicaux à

partir de sa photolyse. Des simulations ont donc été réalisées en faisant varier les concentrations de formaldéhyde en entrée de modèle de 25%. Ces variations dans les concentrations d'HCHO contraintes entraînent des changements dans les concentrations simulées d'OH, d'HO₂ et de RO₂ respectivement de -3,5/+3,3%, -5,8/+5,8% et de -3,1/+3,2% quand les concentrations de HCHO sont respectivement diminuées ou augmentées de 25%. L'impact engendré par la variation des concentrations d'HCHO contraintes est plus important sur les concentrations simulées d'HO₂. Ceci s'explique du fait que la photolyse d'HCHO est une source directe d'HO₂ (cf. chapitre 1) alors qu'elle ne génère des OH et des RO₂ qu'indirectement par les réactions de propagation telles que la réaction entre HO₂ et NO. Cependant, on remarque que les incertitudes liées à la mesure du formaldéhyde, bien qu'importantes, n'impactent que très légèrement les concentrations simulées de radicaux (modifications < 6%).

L'acide nitreux est l'une des sources les plus importantes de radicaux dans l'atmosphère (cf. chapitre 1). L'incertitude à 2σ de sa mesure par l'instrument NitroMAC est de 12% (cf. Tab 3.1) ce qui n'est pas négligeable. Des simulations ont donc été réalisées en faisant varier les concentrations d'HONO en entrée de modèle de 10%. Ces variations ont résulté en une modification des concentrations simulées d'OH, d'HO₂ et de RO₂ respectivement de -2,6/+2,5%, -1,4/+1,5% et de -1,5/+1,6% lorsque les concentrations d'HONO sont respectivement diminuées ou augmentées de 10%. L'impact de ces variations est plus important sur les concentrations simulées d'OH, puisque la photolyse de l'acide nitreux est une source directe de ce radical alors que les autres radicaux (HO₂ et RO₂) ne sont formés qu'indirectement après propagation du cycle radicalaire (cf. chapitre 1). On remarque que bien que la photolyse de l'acide nitreux représente une source majeure de radicaux durant MEGAPOLI été (cf. section 4.2.5), l'incertitude liée à la mesure de ce composé n'impacte que faiblement les concentrations simulées de radicaux (< 3%).

Les processus photolytiques représentent les sources majoritaires de radicaux (cf. chapitre 1). Or l'incertitude des mesures de fréquences de photolyse au cours de la campagne MEGAPOLI été est importante (20-25%, cf. tab 3.1). De plus, un nombre important de fréquences de photolyse dans le modèle ne sont pas mesurées mais estimées à partir des mesures de J(NO₂) ou de J(O¹D). On ne peut donc pas exclure des incertitudes dans leurs estimations. Pour estimer l'impact de telles incertitudes, à la fois des fréquences de photolyse mesurées ou estimées, des simulations ont été réalisées en diminuant les valeurs de J(NO₂), de J(O¹D) et de J(HONO) de 20% en entrée du modèle. Les autres fréquences de photolyse étant estimées à partir des valeurs de J(NO₂) et de J(O¹D), leurs valeurs ont également été

diminuées de 20% de manière indirecte. Les concentrations simulées d'OH ont été diminuées de 27% par ce test alors que les concentrations modélisées d'HO₂ et de RO₂ ont été moins affectées, étant diminuées respectivement de 6,8% et de 8,2%. On remarque donc que les incertitudes liées à la mesure et l'estimation des fréquences de photolyse ont un impact très important sur les concentrations simulées de radicaux notamment pour le radical OH. Ces incertitudes peuvent ainsi être une des raisons de la surestimation des concentrations de radicaux simulées par le 5-day spin up model et du modèle en général.

En résumé, alors que l'addition des alcènes et la diminution des concentrations de NO_x ont entraîné une hausse importante des concentrations simulées de radicaux, la diminution des fréquences de photolyse et l'augmentation des concentrations de NO_x ont entraîné une diminution significative des concentrations simulées de radicaux. Au contraire, les variations des concentrations d'HONO et d'HCHO en entrée du modèle, dans la gamme des incertitudes de la mesure, n'ont entraîné que de faibles changements dans les concentrations simulées de radicaux. Ainsi, ces tests de sensibilité aux contraintes du modèle ont illustré le fait que les incertitudes des mesures pouvaient en partie être responsables des divergences entre concentrations simulées et mesurées de radicaux. De plus, l'absence de mesure d'alcènes au cours de la campagne MEGAPOLI représente une incertitude supplémentaire du modèle même si cela ne peut expliquer les divergences entre modèle et mesure, les variations engendrées par l'ajout d'alcènes comme contraintes du modèle augmentant la surestimation observée.

4.2.4 Réaction d'HO₂ et de CH₃O₂ à la surface des aérosols : Effet sur la modélisation des radicaux

La perte des radicaux à la surface des aérosols peut représenter une perte importante de radicaux (cf. chapitre 1). Dans certains cas [Carslaw et al., 2002 ; Sommariva et al., 2006], l'ajout de ce processus a permis une réduction significative du désaccord entre les concentrations simulées et les concentrations mesurées de radicaux lorsque le modèle surestimait la mesure [Carslaw et al., 2002 ; Sommariva et al., 2006].

Des simulations ont ainsi été réalisées, pour la campagne MEGAPOLI, en ajoutant les processus de perte des radicaux HO₂ et CH₃O₂ à la surface des aérosols. Pour réaliser ces tests, le modèle de référence (5-day spin up model) a été utilisé. En raison du temps de vie très

court du radical OH (~1s) devant l'échelle de temps du processus de perte à la surface des aérosols (quelques minutes), ce dernier a peu de chance d'affecter les concentrations d'OH même avec un $\gamma = 1$ [Jacob, 2000]. Ainsi, seules les pertes des radicaux d' HO_2 et de CH_3O_2 ont été ajoutées au mécanisme du modèle, leurs temps de vie étant plus long. La perte hétérogène de ces espèces a été simulée en utilisant l'approche moléculaire libre décrite par Sommariva et al. (2006) :

$$K_{\text{het}} = \frac{Ac\gamma}{4} \quad 4.6$$

Où A est la surface totale d'aérosols, c est la vitesse moléculaire moyenne (en cm.s^{-1}) et γ est la probabilité de réaction (comprise entre 0 et 1). La surface totale d'aérosol a été calculée durant la campagne MEGAPOLI été à partir des mesure via un Aérosol Particle Sizer (APS) (gamme de taille : 0,5-20 μm). Cet instrument a été déployé par l'équipe du Paul Scherrer Institute (PSI) sur le site du SIRTa. La surface totale d'aérosol moyenne au cours de la campagne était de $2,3.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{cm}^{-3}$. La probabilité de réaction d' HO_2 (γ_{HO_2}) est comprise entre 0,1 et 1 [Jacob, 2000]. Cependant une probabilité γ_{HO_2} inférieure à 0,01 pour des aérosols d' H_2SO_4 a été trouvée [Thornton et Abbatt, 2005]. Deux valeurs de γ_{HO_2} ont ainsi été utilisées pour ce test : 0,2 qui est la valeur recommandée par Jacob (2000) et 1 qui est la valeur maximale théorique. La probabilité de réaction $\gamma_{\text{CH}_3\text{O}_2}$ utilisée, pour le radical CH_3O_2 , dans le modèle est de 3.10^{-3} [Gershenzon et al., 1995].

La comparaison des concentrations d'OH et $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]$ simulées par le modèle de référence et le modèle auquel a été ajouté la perte des radicaux à la surface des aérosols avec les concentrations mesurées d'OH et $[\text{HO}_2+\text{RO}_2]$ est présentée en Figure 4.16. Les changements engendrés par cet ajout sur les concentrations simulées de radicaux sont également listés en Tab 4. 1 et présentés en Figure 4.15.

Ainsi, sous les conditions de la campagne MEGAPOLI été au SIRTa, l'addition de la perte des radicaux HO_2 et CH_3O_2 à la surface des aérosols n'entraîne pas d'amélioration significative des concentrations simulées de radicaux. En effet, l'effet le plus important est observé sur les concentrations simulées de HO_2 avec une réduction de 0,2% et de 1,1% respectivement pour des γ_{HO_2} de 0,2 et de 1. Les réductions observées dans les concentrations simulées d'OH et de RO_2 sont moins importantes avec 0,1% et 0,4% pour OH et RO_2 respectivement pour des γ_{HO_2} de 0,2 et de 1. Les réductions causées par l'addition de la perte d' HO_2 et de CH_3O_2 à la surface des aérosols dans le modèle ne peuvent donc pas expliquer la

surestimation des concentrations de radicaux simulées par le modèle par rapport aux concentrations de radicaux mesurées. Ce faible impact de ce processus s'explique par une surface totale d'aérosols mesurée probablement trop faible pour permettre une perte significative des radicaux à la surface des aérosols.

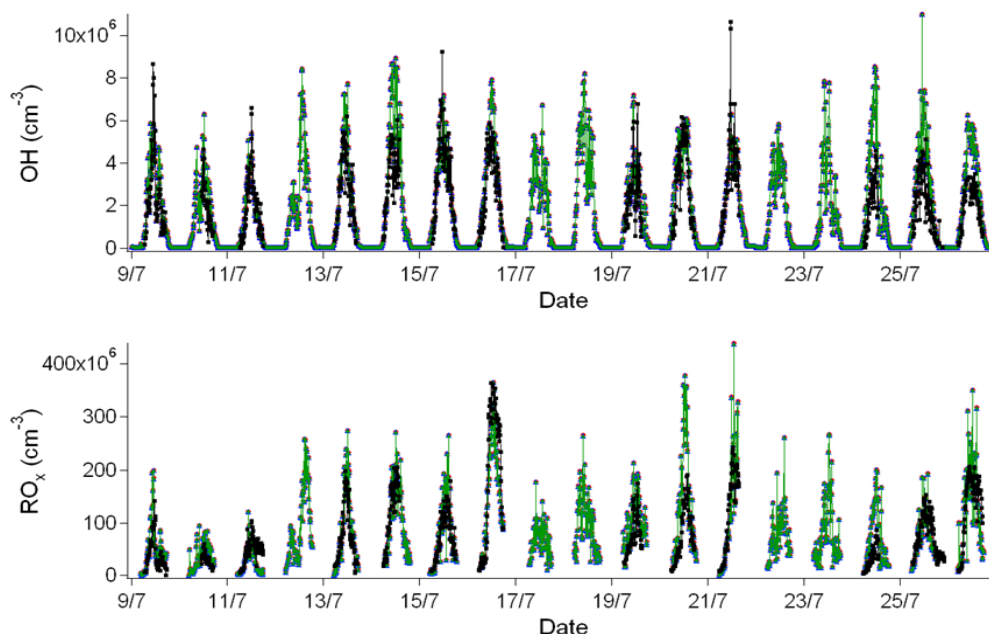


Figure 4.16 : Effet de l'addition de la perte des radicaux HO_2 et CH_3O_2 à la surface des aérosols sur les concentrations simulées d' OH et RO_2 . Les carrés noirs représentent la mesure, les cercles rouges représentent le modèle de référence, les triangles bleus représentent le modèle de base avec l'ajout de la perte des radicaux à la surface des aérosols avec un γ_{HO_2} de 0,2 et les losanges verts représentent le modèle de base avec l'ajout de la perte des radicaux à la surface des aérosols avec un γ_{HO_2} de 1. En raison de résultats très proches, les symboles bleus, verts et rouges sont difficiles à discerner.

4.2.5 Analyse du bilan radicalaire

Une analyse du bilan radicalaire a été réalisée afin d'investiguer les processus clés qui contrôlent l'initiation, la propagation et la terminaison du cycle radicalaire durant la campagne MEGAPOLI été au SIRTa. Cette analyse est possible en raison du relativement bon accord entre le modèle et la mesure (cf. partie 4.2.2). De plus, le modèle incluant le MCM est un outil adapté pour réaliser cette analyse puisqu'il intègre l'ensemble des sources et des puits de radicaux. Les résultats présentés dans cette partie sont tirés de simulations d'un jour

réalisées avec le modèle de référence (5-day spin up model). Le modèle a été contraint par les concentrations moyennes journalières des mêmes composés et paramètres que listés en 4.1.2, moyennées sur l'ensemble de la campagne. La Figure 4.17 représente la fraction des différents processus impliqués dans la production et la perte des radicaux OH, HO₂ et RO₂. Ces processus participent à la fois à l'initiation, à la propagation et à la terminaison du cycle radicalaire.

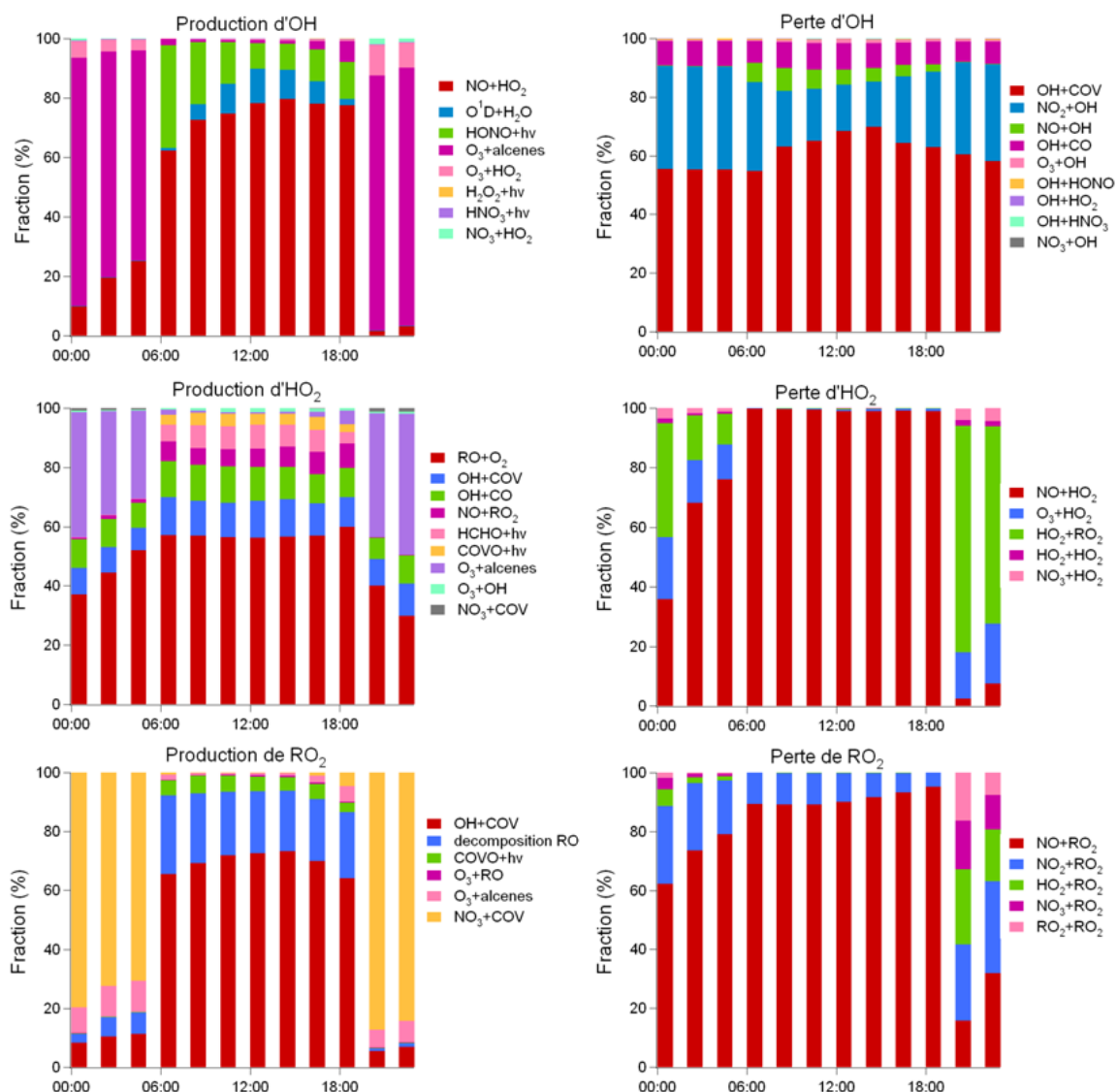


Figure 4.17 : Fraction des différents processus impliqués dans la production et la perte des radicaux OH, HO₂ et RO₂ pour une simulation d'un jour contraint avec les données journalières moyennées sur l'ensemble de la campagne MEGAPOLI été.

La production d'OH est majoritairement dominée par la réaction de NO avec HO₂ durant la journée (60-80%), alors que les réactions d'ozonolyse des alcènes et d'HO₂ avec l'ozone

dominant durant la nuit (70-80% pour les réactions d'ozonolyse des alcènes et 5-10% pour la réaction de l'ozone avec HO_2). En début de matinée, la deuxième source d'OH la plus importante est la photolyse d'HONO (contribuant à plus de 30% de la production d'OH) juste derrière la réaction d' HO_2 avec NO. La contribution de la photolyse d'HONO décroît ensuite pour atteindre un minimum d'environ 10% entre 12h et 14h (UTC). Cette décroissance est due à la diminution des concentrations d'HONO en journée en raison de sa photolyse rapide. En revanche, la production d'OH à partir de la photolyse de l'acide nitreux à midi reste significative et presque équivalente à celle due à la réaction d' O^1D avec l'eau, qui suit la photolyse de l'ozone. Ceci s'explique par les concentrations d'HONO assez élevées tout au long de la journée, avec des concentrations autour de 100 ppt. La contribution de la réaction entre O^1D et H_2O à la production d'OH augmente au cours de la matinée pour atteindre un maximum aux alentours de midi (autour de 10%) avec le maximum de photolyse. La contribution de l'ozonolyse des alcènes reste basse (<5%) tout au long de la journée, en raison de l'absence des mesures d'alcènes d'origine anthropique. Les autres processus sont négligeables pour la production d'OH tout au long de la journée et de la nuit.

Les puits d'OH sont dominés tout au long de la journée par les réactions d'OH avec les COV avec une contribution de ces réactions à la perte d'OH supérieure à 55% et atteignant un maximum d'environ 65% vers midi. Ces réactions sont des réactions de propagation, conduisant majoritairement à la formation de RO_2 (84% en moyenne) mais aussi de manière directe à la formation d' HO_2 à une fraction non négligeable (16% en moyenne). Les COV qui contribuent majoritairement à la consommation des radicaux OH sont l'isoprène, le méthylpropène, le formaldéhyde, la méthyl-vinyl-cétone, l'acétaldéhyde et la méthyl-éthyl-cétone dans cet ordre d'importance. La fraction de la perte d'OH par ces réactions qui est due à des COV mesurés comparée à celle qui est due à des COV non mesurés a été quantifiée. En effet, cette fraction est comprise entre 65 et 75% au cours de la journée (cf. Figure 4.18). Ce résultat est similaire à ce qu'ont observé Kato et al. (2011) pour un site suburbain situé à 30km du centre ville de Tokyo où 22% de la perte d'OH par réaction avec les COV étaient dus à des composés non mesurés. L'autre principal puits d'OH est la réaction d'OH avec NO_2 conduisant à la formation d' HNO_3 . Cette réaction est une réaction de terminaison, puisque le recyclage d'OH via la photolyse de HNO_3 est vraiment lent et que la perte du HNO_3 se fait majoritairement par dépôt. La réaction entre OH et NO_2 représente plus de 30% des puits d'OH durant la nuit et près de 20% des puits d'OH durant le jour. Pendant les heures du jour, la réaction entre OH et NO représente environ 5% des processus de perte d'OH. Cette réaction entraîne la formation d'HONO. Si elle représente un puits de radicaux à des échelles

de temps courtes, ceci n'est pas vrai à des échelles de temps plus longues puisque l'acide nitreux formé participe à la reformation de radicaux OH en se photolysant. Les réactions entre OH et CO et entre OH et O₃ conduisent à la formation d'HO₂ et ainsi à une propagation des radicaux. La voie de propagation d'OH vers HO₂ est largement dominée par la réaction entre OH et CO et représente environ 10% des processus de perte d'OH tout au long de la journée. Les autres processus participant à la perte du radical OH sont négligeables tout au long du jour et de la nuit.

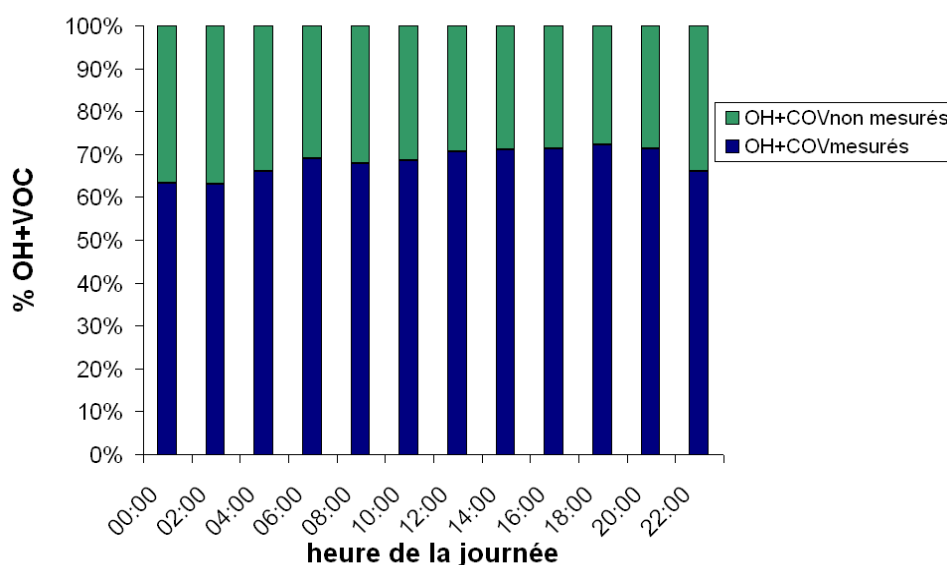


Figure 4.18 : Contribution des COV mesurés (en bleu) ou non mesurés (en vert) dans la voie de consommation du radical OH via sa réaction avec les COV, d'après une simulation d'un jour du modèle de référence contraint avec les données journalières moyennées sur l'ensemble de la campagne MEGAPOLI été pour toutes les espèces et paramètres mesurés.

La production d'HO₂ est principalement dominée par la réaction de propagation entre les radicaux alcoxy (RO) et O₂ avec une contribution à la production totale d'HO₂ représentant plus de 40% tout au long de la journée et atteignant 50% durant les heures du jour. Les contributions à la production totale d'HO₂ par les autres processus de propagation à partir du radical OH (voie de propagation OH → HO₂) représentent environ 20% tout au long de la journée. Ces réactions de propagation sont les réactions d'OH avec CO, O₃ et certains COV (comme HCHO). Un autre processus de propagation est la réaction des RO₂ avec NO qui représente 6-7% de la production totale de HO₂ durant les heures du jour. Cependant, ce processus est pratiquement inexistant durant la nuit. Au cours de la nuit, la source majoritaire d'HO₂ est l'ozonolyse des alcènes même s'il n'y a presque pas d'alcènes d'origine

anthropique dans le modèle. Au cours de la journée, l'initiation du radical HO_2 est due aux photolyses d' HCHO et d'autres COV (d'autres aldéhydes et des cétones). La contribution de ces photolyses à la production totale d' HO_2 est comprise entre 10 et 20% avec un maximum autour de midi. La photolyse d' HCHO représente environ le double de la somme des photolyses des autres aldéhydes et cétones en terme de production d' HO_2 .

Au cours de la journée, les puits d' HO_2 sont dus à la réaction d' HO_2 avec NO qui conduit à la reformation du radical OH . Au cours de la nuit, les concentrations de NO décroissent et les réactions self-radicaux deviennent suffisamment rapides pour entrer en compétition avec la réaction entre HO_2 et NO et pour jouer un rôle dans la perte des radicaux HO_2 . En effet, durant la fin de soirée, les réactions entre HO_2 et les RO_2 atteignent une contribution de presque 80% à la perte totale d' HO_2 . En revanche, la contribution des réactions $\text{HO}_2 + \text{HO}_2$ reste très faible. Durant la nuit, la réaction d' HO_2 avec O_3 aussi contribue à la perte des radicaux HO_2 à hauteur de 10 à 20% conduisant à la formation d' OH .

Au cours de la journée, la production des radicaux RO_2 est due à la réaction du radical OH avec les COV. Ces réactions représentent 60 à 70% de la production totale des radicaux RO_2 . La seconde principale voie de formation des radicaux RO_2 durant la journée est la décomposition des radicaux alcoxyles (RO) qui contribue jusqu'à 20% tout au long de la journée. Durant la journée, la production des RO_2 est donc dominée par des réactions de propagation entre 80 et 90%. Le reste de la production de RO_2 le jour est dû aux réactions de photolyse des aldéhydes (autre que HCHO) et cétones aux alentours de 3 et 5% de la production totale de RO_2 . Durant la nuit, la production des RO_2 est dominée par les réactions du radical NO_3 avec les COV représentant 70 à 90% de la production totale de RO_2 . Durant la nuit, le reste de la production des RO_2 est dû aux réactions d'ozonolyse des alcènes (environ 10%), aux réactions d' OH avec les COV (environ 5-10%) et à la décomposition des radicaux alcoxyles (moins de 5%).

Les pertes de RO_2 sont dominées par les réactions entre les RO_2 et NO . Ces réactions représentent 90 à 95% des pertes totales de RO_2 durant la journée et conduisent à la formation des radicaux alcoxyles ou des nitrates organiques. Elles correspondent donc à des réactions de propagation ou de terminaison. Durant la journée, le reste des pertes de RO_2 (environ 5-10%) est dû aux réactions entre les radicaux RO_2 et NO_2 . Ces réactions conduisent majoritairement à la formation de PANs. Durant la nuit, comme pour le radical HO_2 , les réactions entre radicaux peroxy ($\text{RO}_2 + \text{RO}_2$ et $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$) deviennent assez rapides pour entrer en compétition avec les autres réactions et ainsi jouer un rôle important dans la perte des RO_2 .

La Figure 4.19 présente les taux d'initiation et de terminaison des radicaux RO_x ($OH + HO_2 + RO_2$) pour différentes réactions, moyennés sur la journée (06:00-18:00 UTC), ainsi que leurs contributions relatives à l'initiation et la terminaison totale des radicaux RO_x . En d'autres termes, elle présente les réactions de source et de perte du bilan des radicaux RO_x .

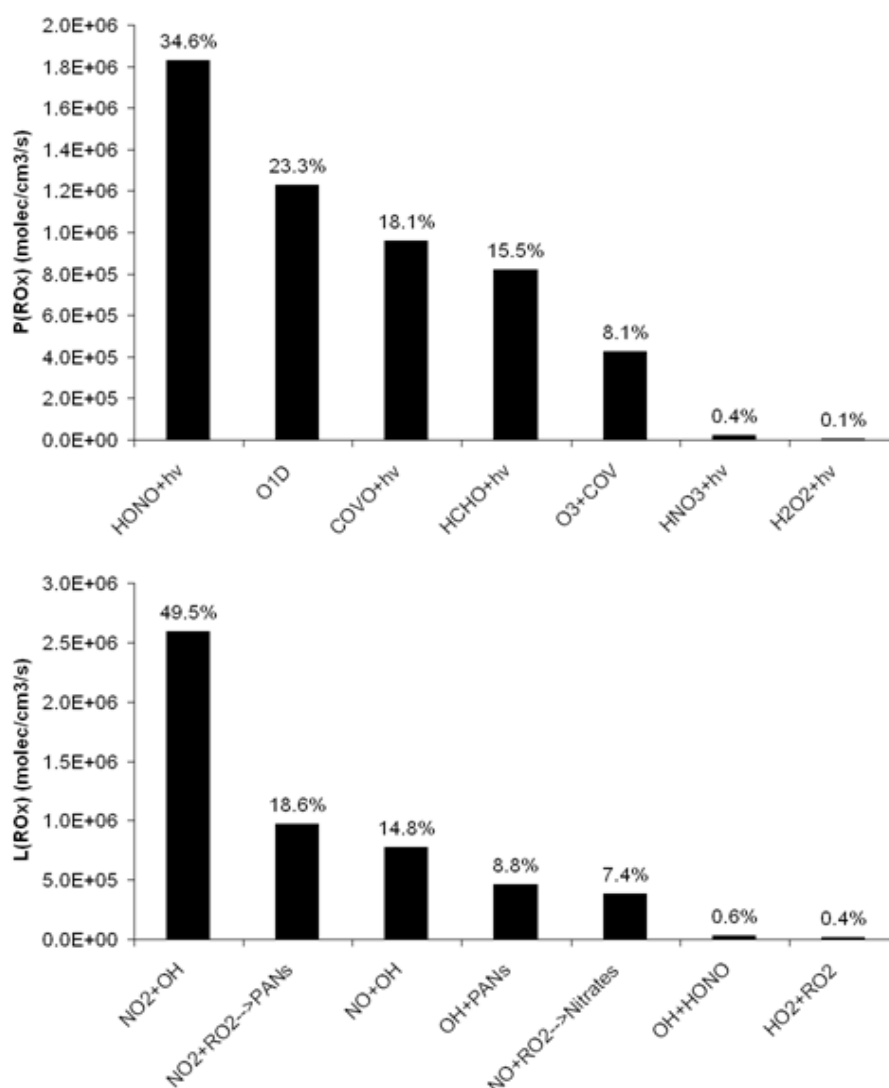


Figure 4.19 : Taux d'initiation et de terminaison des radicaux calculés par le modèle de référence pour une simulation d'un jour contrainte par les valeurs journalières moyennées sur la campagne MEGAPOLI été de l'ensemble des espèces et paramètres.

Comme cela a été observé dans plusieurs études récentes à la fois en milieu urbain et rural [Ren et al., 2003b ; Kleffmann et al., 2005 ; Ren et al., 2006a ; Dusanter et al., 2009b ; Elshorbany et al., 2009], la photolyse de l'acide nitreux est une source majeure de radicaux tout au long de la journée et non pas juste au cours des premières heures de la journée. En

considérant la photolyse totale de l'acide nitreux, cela représente presque 35% de la production totale de radicaux, ce qui est comparable à ce qu'ont observé Dusanter et al. (2009b) à Mexico city (34,5%). Cependant, si l'on retranche à cette réaction la réaction entre OH et NO, pour considérer la source nette de radicaux due à la photolyse d'HONO, sa contribution diminue à hauteur de 23%, ce qui représente toujours une source non négligeable de radicaux. Les autres réactions contribuant à l'initiation des radicaux sont la réaction d'O¹D avec H₂O suivant la photolyse de l'ozone (23,3%), la photolyse des aldéhydes (autres qu'HCHO) et cétones (18,1%), la photolyse du formaldéhyde (15,5%) et l'ozonolyse des alcènes (8,1%). Cependant, il est important de noter que l'initiation des radicaux via la photolyse des aldéhydes (autres qu'HCHO) et des cétones est seulement due à hauteur de 30 à 50% à des espèces mesurées, la fraction restante étant due à des espèces non mesurées formées dans le modèle. Une importante erreur peut donc être causée dans l'estimation de l'initiation des radicaux. De plus, les simulations réalisées avec la version du modèle : 1h dilution model (cf. section 4.1.2) présentent des résultats différents de ceux du modèle de référence en ce qui concerne l'initiation des radicaux. En effet, l'initiation des radicaux via la photolyse des aldéhydes (autres qu'HCHO) et des cétones est moins importante et représente seulement 9,5% de l'initiation totale des radicaux sur une base journalière, derrière la photolyse de l'acide nitreux (40%), la réaction d'O¹D avec H₂O (27%), et la photolyse d'HCHO (17%).

La terminaison des radicaux est largement dominée par les réactions entre OH et les NO_x, les réactions entre les RO₂ et les NO_x et les réactions d'OH avec les PAN sur une base journalière. La réaction entre OH et NO₂ représente notamment près de 50% des réactions puits de radicaux durant la campagne MEGAPOLI été au SIRTa. Il semble également que les réactions entre radicaux (HO₂ + HO₂, HO₂ + RO₂ et RO₂ + RO₂) soient négligeables en raison de trop fortes concentrations de NO_x durant la journée. L'importance des réactions de terminaison entre les radicaux RO₂ et NO ou NO₂, non prises en compte dans le calcul du PSS, peuvent, en outre, expliquer l'incapacité du PSS à bien reproduire les concentrations d'OH mesurées alors qu'un bien meilleur accord est trouvé pour le modèle qui inclue ces réactions.

Les taux d'initiation, de propagation et de terminaison moyennés sur une base journalière (06:00 et 18:00 UTC) sont présentés en Figure 4.20.

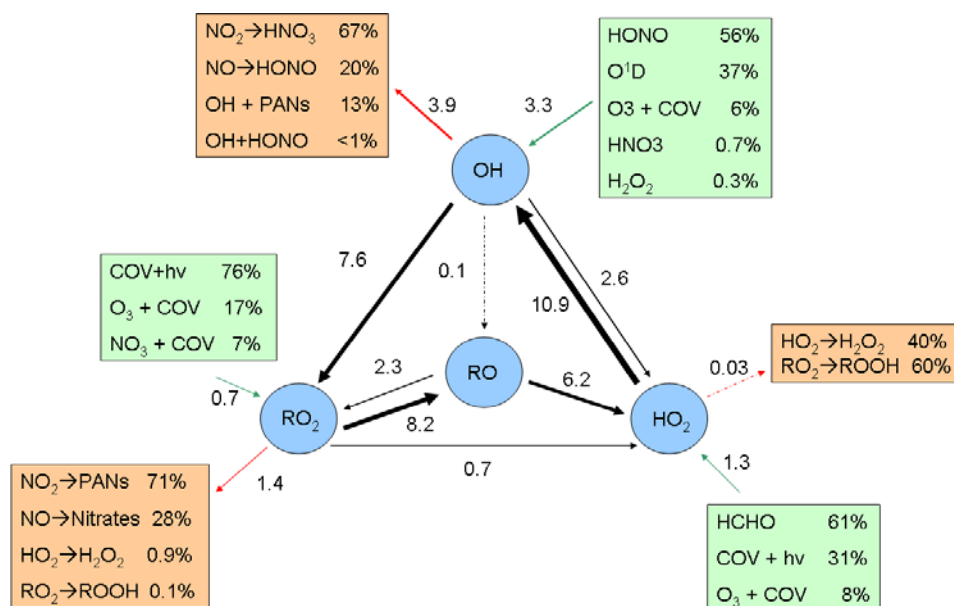


Figure 4.20 : Taux des réactions d'initiation (flèches vertes), de propagation (flèches noires) et de terminaison (flèches rouges) moyennés entre 06:00 et 18:00 (UTC). Ces résultats proviennent d'une simulation d'un jour du modèle de référence contraint avec les données journalières moyennées sur l'ensemble de la campagne MEGAPOLI été pour toutes les espèces et paramètres mesurés. Les nombres représentent les taux de réaction en 10^6 molecule.cm⁻³.s⁻¹.

Les taux d'initiation et de terminaison des radicaux moyennés sur la journée sont en équilibre aux alentours de $5,3 \times 10^6$ molecule.cm⁻³.s⁻¹. Ces taux sont environ cinq fois plus faibles que ceux observés par Dusanter et al. (2009b) durant la campagne MCMA-2006 qui s'est déroulée dans le centre de Mexico city. Ces différences sont principalement causées par des conditions bien moins polluées durant MEGAPOLI été comparées à celles de MCMA-2006, caractérisées par des niveaux de NO_x et de COV plus faibles et une photochimie moins intense. En revanche, des taux d'initiation et de terminaison similaires sont trouvés par Kanaya et al. (2012) à Jülich en Allemagne en Juillet 2005. Ceci s'explique par les conditions peu polluées au SIRTa durant la campagne MEGAPOLI été où des masses d'air océaniques «relativement propres» atteignaient majoritairement le site de mesure. On peut également noter que l'initiation et la terminaison des radicaux s'effectuent majoritairement via des sources ou des puits du radical OH. En effet, 73% des puits totaux de radicaux sont dus à des pertes d'OH et environ 63% de l'initiation totale des radicaux est due à des réactions de formation d'OH.

De plus, cette figure nous informe sur la capacité oxydante de la masse d'air durant la campagne MEGAPOLI été. Celle-ci correspond au taux de perte des COV et de CO résultant de leurs réactions avec le radical OH [Elshorbany et al., 2009]. Cela correspond donc, à peu de chose près, à la somme des voies de propagation $\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2$ et $\text{OH} \rightarrow \text{RO}_2$. La capacité oxydante moyennée sur la journée est donc de $1,02 \times 10^7 \text{ molecule.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$. Ceci est très inférieur à ce qui a été observé lors d'autres campagnes conduites en milieu urbain ou suburbain où la capacité oxydante était comprise entre 2,0 et $6,2 \times 10^7 \text{ molec.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ [Emmerson et al., 2005b ; Emmerson et al., 2007 ; Dusanter et al., 2009b ; Elshorbany et al., 2009]. Ceci s'explique notamment par les faibles niveaux de polluants rencontrés durant la campagne MEGAPOLI été en raison des origines des masses d'air (cf. chapitre 3).

4.2.6 Conclusion concernant le cas de la campagne MEGAPOLI été au SIRT

Dans un premier temps, des calculs des concentrations d'OH via l'approximation de l'état quasi stationnaire ont été réalisés et comparés aux mesures d'OH. Cette comparaison a montré une surestimation systématique du calcul par rapport à la mesure, et ce de manière plus prononcée à bas NO_x ($< 5 \text{ ppb}$). Dans un deuxième temps, un modèle de boîte 0D comprenant le Master Chemical Mechanism (MCM) v3.1 et contraint avec l'ensemble des espèces et des paramètres mesurés a permis la réalisation de simulations des concentrations de radicaux ainsi que de leurs taux d'initiation, de propagation et de terminaison.

L'un des challenges dans ce type d'exercice est d'estimer de manière réaliste les espèces secondaires non mesurées. Ainsi, plusieurs versions du modèle ont été développées et comparées avec la version de référence du modèle. Cette version de référence est basée sur la technique du « spin up » souvent utilisée dans ce type d'exercice. Alors que les différentes versions utilisées conduisent à de légères modifications dans les concentrations simulées d'OH (entre 0,4 et 6%), des changements plus importants ont été observés pour les concentrations simulées d' HO_2 et de RO_2 (entre 16 et 31% pour HO_2 et entre 23 et 39% pour RO_2). Seule la version 2h dilution du modèle n'a pas entraîné de modifications significatives dans les concentrations simulées des radicaux (0,4, 0,9 et 2,7% respectivement pour OH, HO_2 et RO_2).

Basées sur la version de référence du modèle, les concentrations modélisées d'OH et de $[\text{HO}_2 + \text{RO}_2]$ surestimaient les concentrations mesurées d'OH et de $[\text{HO}_2 + \text{RO}_2]$ par un facteur

respectivement de 1,12 et 1,05 en moyenne, ce qui est satisfaisant compte tenu des incertitudes de la mesure. Basées sur la version « 1h dilution » du modèle, les concentrations simulées d'OH surestimaient la mesure d'un facteur 1,20 en moyenne alors que les concentrations simulées de $[HO_2+RO_2]$ sous estimaient la mesure d'un facteur 0,76 en moyenne. Cette version du modèle conduit à une formation d'espèces secondaires non mesurées moins importante et donc à une réactivité d'OH également plus faible mais aussi à une intensité des sources de radicaux via la photolyse des COVO plus faible, comparée à la version de référence du modèle. Cette quantité moins importante d'espèces secondaires formées dans le modèle conduit à une sous-estimation des concentrations mesurées de $[HO_2+RO_2]$ alors que la surestimation des concentrations d'OH devient légèrement plus mauvaise. Ces résultats illustrent la difficulté et l'importance de la manière dont ces espèces secondaires non mesurées sont estimées dans le modèle. C'est pourquoi des mesures exhaustives et fiables des COV secondaires sont nécessaires pour les campagnes futures afin de réaliser ces études de fermeture du bilan radicalaire. Cependant, les différentes versions du modèle présentées dans cette étude permettent d'encadrer les concentrations des COV secondaires non mesurés et ainsi leur influence sur le bilan radicalaire.

Le fait que les concentrations de radicaux modélisées par la version de référence du modèle soient légèrement surestimées de manière systématique indique que certains processus sont certainement manquants ou mésestimés dans le modèle. L'impact de l'ajout de la perte des radicaux à la surface des aérosols a ainsi été investigué. Cependant, l'ajout de ces processus dans le schéma chimique du modèle n'a pas engendré de changements suffisants pour réconcilier le modèle et la mesure, probablement en raison d'une surface totale d'aérosols mesurée trop faible pour que cette perte soit significative. D'autres tests de sensibilité ont montré une sensibilité importante du modèle aux fréquences de photolyse, aux NO_x et aux alcènes. De plus, ces tests de sensibilité ont illustré le fait que les divergences entre le modèle et la mesure pouvaient provenir des incertitudes dans la mesure de certains paramètres et certaines espèces contraintes dans le modèle.

Une analyse du bilan radicalaire a indiqué que l'initiation des radicaux résultait de plusieurs processus photolytiques durant la campagne MEGAPOLI été au SIRTa. Pendant la journée (06:00-18:00 UTC), le modèle prédit que la photolyse de l'acide nitreux (34,6%), la réaction entre O^1D et H_2O (23,3%), la photolyse des COVO (exception faite du HCHO) (18,1%) et la photolyse d'HCHO (15,5%) étaient les sources majoritaires de radicaux. Cependant la contribution importante, à la production des radicaux, de la photolyse des COVO doit être

mesurée du fait qu'une part importante de COVO non mesurés et donc estimés dans le modèle participe à cette voie de formation (plus de 50%). De plus, l'importance de cette voie de formation est réduite lorsqu'une autre version du modèle est utilisée pour analyser le bilan radicalaire. La production des radicaux via l'ozonolyse des alcènes était assez faible (8,1%) du fait de l'absence des alcènes d'origine anthropique dans le modèle en raison de leurs faibles concentrations durant la campagne.

Enfin, l'analyse du bilan radicalaire a également illustré l'importance des réactions d'OH avec les NO_x et des réactions des RO₂ avec les NO_x comme puits de radicaux (environ 26% des processus de perte des radicaux). Ces dernières réactions n'étaient pas prises en compte dans le calcul du PSS. Ceci peut expliquer le meilleur accord trouvé entre les concentrations d'OH simulées par le modèle avec les concentrations mesurées d'OH comparé à l'accord entre les concentrations d'OH calculées par le PSS et la mesure. L'importance de ces réactions puits illustre également la formation importante de molécules dites « réservoirs » comme les PANs et les nitrates qui pourront représenter une source importante de NO_x en milieux plus éloignés des zones émettrices. Les taux d'initiation et de terminaison des radicaux étaient à l'équilibre durant la campagne MEGAPOLI été et similaires à ceux observés durant des campagnes préalables en environnement suburbain ou rural mais bien plus faibles que ceux trouvés au cours de campagnes en milieu urbain.

4.3 Cas de la campagne MEGAPOLI hiver au SIRT

Au cours de la campagne MEGAPOLI hiver des conditions froides avec quelques épisodes neigeux ont prévalu. Cette campagne a été marquée par une photochimie faible en raison de la saison à laquelle elle s'est déroulée mais avec, en revanche, des concentrations de polluants primaires plus élevées que pendant la campagne MEGAPOLI été (cf. chapitre 3). Cependant, aucune mesure de radicaux n'était réalisée durant cette campagne. Il n'a donc pas été possible de comparer les concentrations simulées de radicaux avec la mesure pour identifier les processus manquants ou mésestimés. Néanmoins, une analyse du bilan radicalaire a été réalisée afin de quantifier la contribution des différents processus à l'initiation, la propagation et la terminaison des radicaux. Cette analyse a pu être réalisée en utilisant un modèle 0D contenant le MCM et contraint avec les profils journaliers moyennés sur l'ensemble de la campagne pour la totalité des espèces et des paramètres mesurés (cf. partie 4.1.2). Ce modèle ayant montré de bons résultats (cf. partie 4.2) pour la campagne été, son utilisation pour cette

analyse nous semble cohérente, bien qu'aucune comparaison n'a pu être réalisée avec les concentrations mesurées de radicaux.

4.3.1 Analyse du bilan radicalaire

De la même manière que pour la campagne MEGAPOLI été, une analyse du bilan radicalaire a été réalisée afin d'investiguer les processus clés qui contrôlent l'initiation, la propagation et la terminaison du cycle radicalaire durant la campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa. Les résultats présentés dans cette partie sont tirés de simulations d'un jour réalisées avec le modèle de référence (5-day spin up model). La Figure 4.21 représente la fraction des différents processus impliqués dans la production et la perte des radicaux OH, HO₂ et RO₂.

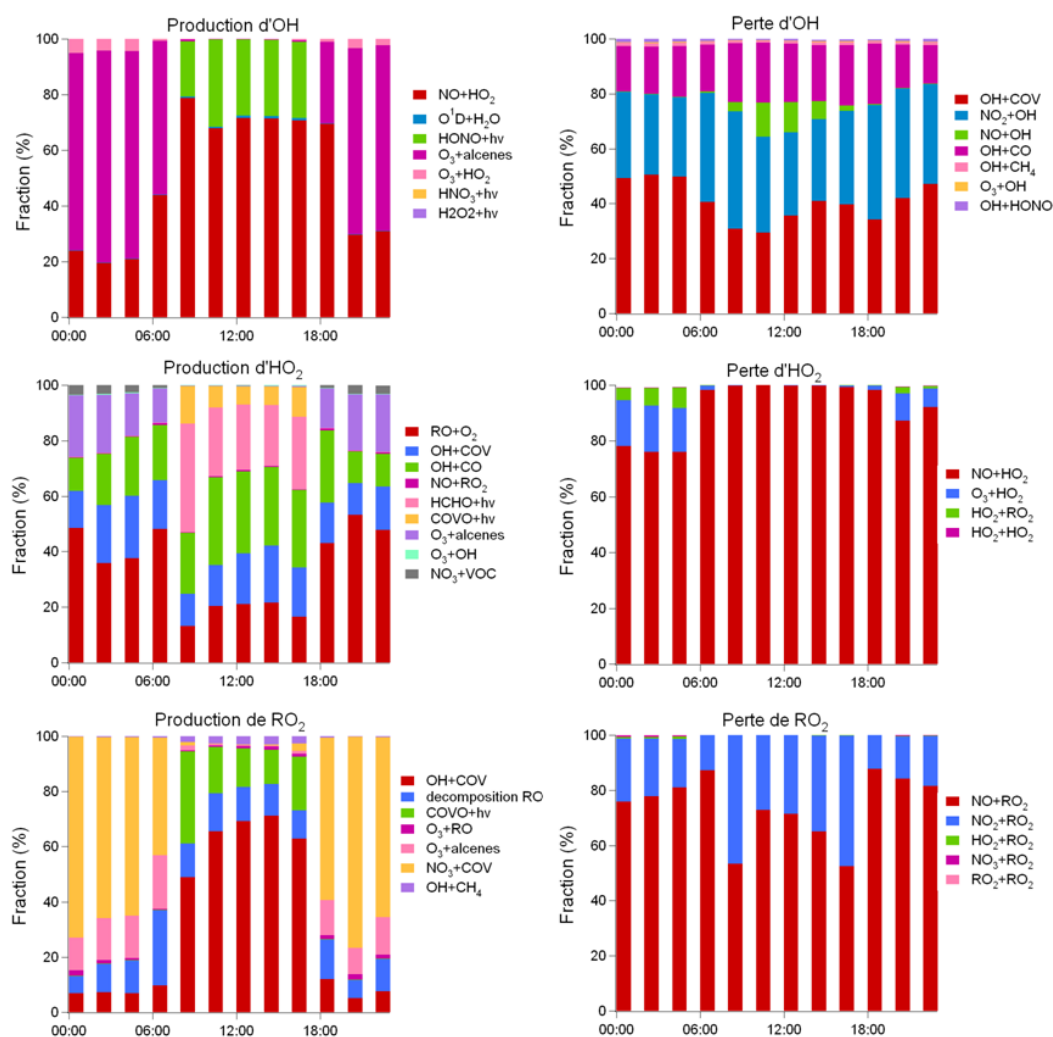


Figure 4.21 : Fraction des différents processus impliqués dans la production et la perte des radicaux OH, HO₂ et RO₂ pour une simulation d'un jour contraint avec les données journalières moyennées sur l'ensemble de la campagne MEGAPOLI hiver.

La production d'OH est largement dominée en journée par la réaction d'HO₂ avec NO (65 à 80%), alors que l'ozonolyse des alcènes domine la production d'OH pendant la nuit (65 à 75%), même si la réaction d'HO₂ avec NO reste non négligeable (20 à 30%). Ceci est comparable aux observations réalisées pendant la campagne MEGAPOLI été. Le reste de la production d'OH pendant la nuit est dû à la réaction d'HO₂ avec l'ozone (3 à 5%), les autres réactions étant négligeables. Pendant la journée, le reste de la production d'OH est dû quasiment uniquement à la photolyse de l'acide nitreux (20 à 30%). Cette forte contribution de la photolyse d'HONO à la production d'OH est due à des concentrations d'HONO très élevées en journée (600 ppt en moyenne, cf. chapitre 3). Durant la journée, les autres processus sont quasiment négligeables. C'est notamment le cas de la photolyse de l'ozone qui représente moins d'1% de la production d'OH toute la journée. Ceci s'explique par des concentrations d'ozone mesurées très faibles pendant la campagne MEGAPOLI hiver (environ 20 ppb, cf. chapitre 3).

Les puits d'OH durant la campagne MEGAPOLI hiver sont dominés tout au long de la journée par trois processus : la réaction d'OH avec les COV (entre 30 et 50%), la réaction d'OH avec NO₂ (entre 30 et 40%) et la réaction d'OH avec CO (entre 15 et 20%). Les COV qui réagissent majoritairement avec OH sont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'isoprène, le butanal, le benzaldéhyde et la méthacroléine dans cet ordre d'importance. La fraction de la perte d'OH, par ces réactions, qui est due à des COV mesurés comparée à celle qui est due à des COV non mesurés a été quantifiée. Cette fraction est comprise entre 80 et 85% au cours de la journée (cf. Figure 4.22), alors qu'elle était de 65 à 75% pour la campagne été. Cette différence s'explique par une photochimie moins intense au cours de cette campagne qui s'est déroulée en hiver. Ainsi, des quantités moins importantes d'espèces secondaires sont formées dans le modèle et OH réagit donc majoritairement avec des COV primaires contraints dans le modèle. Durant la journée, la réaction entre OH et NO représente également une perte du radical OH entre 2 et 5% avec une contribution maximale vers midi. Les puits d'OH restants sont dus aux réactions entre OH et CH₄ et OH et HONO qui représentent chacune environ 1% des puits totaux du radical OH. Alors que la réaction entre OH et le méthane contribue à la propagation du cycle radicalaire en conduisant à la formation du radical CH₃O₂, la réaction d'OH avec HONO constitue un puits net de radicaux.

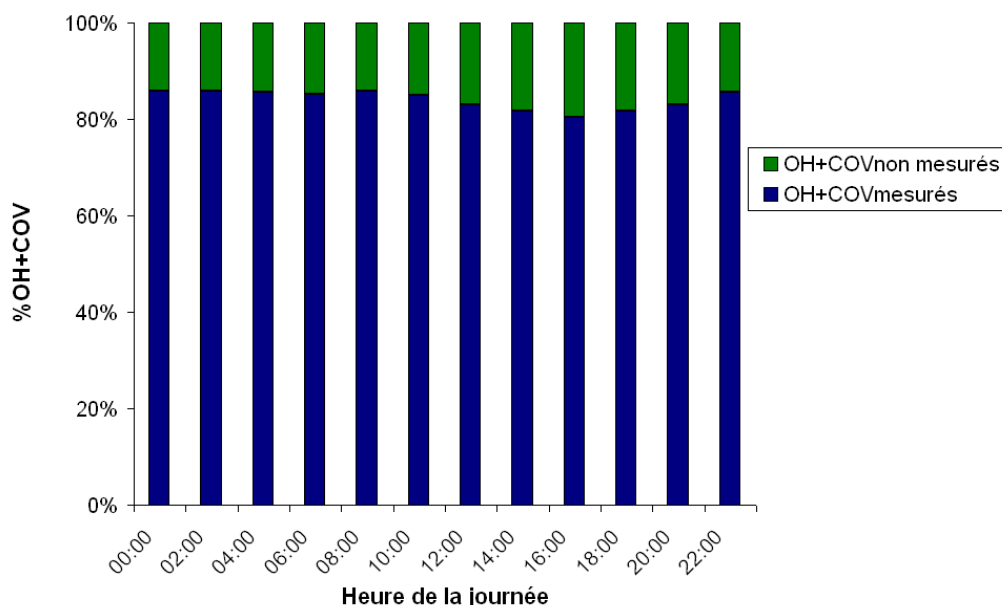


Figure 4.22 : Contribution des COV mesurés (en bleu) ou non mesurés (en vert) dans la voie de perte du radical OH via sa réaction avec les COV, d'après une simulation d'un jour du modèle de référence contraint avec les données journalières moyennées sur l'ensemble de la campagne MEGAPOLI hiver pour toutes les espèces et paramètres mesurés.

La production des radicaux HO_2 est due à de multiples réactions au cours de la campagne MEGAPOLI hiver. Pendant la journée, 50 à 65% de cette production résulte de processus de propagation : les réactions de RO avec O_2 (15-25%), les réactions d'OH avec les COV dont le formaldéhyde (10-20%) et la réaction d'OH avec CO (20-30%). Le reste de la production d' HO_2 pendant la journée résulte de processus photolytiques d'initiation (35-50%). Ces processus sont majoritairement la photolyse du formaldéhyde (20-40%) et les photolyses des autres aldéhydes et cétones (7-15%). Pendant la nuit, ces processus photolytiques disparaissent et 70 à 85% de la production d' HO_2 résulte donc des processus de propagation listés ci-dessus, i.e. : les réactions de RO avec O_2 (35-50%), les réactions d'OH avec les COV dont le formaldéhyde (10-20%) et la réaction d'OH avec CO (10-20%). Le reste de la production nocturne d' HO_2 (15-30%) est donc dû à des processus d'initiation non photolytiques tels que l'ozonolyse des alcènes (15-25%) et les réactions du radical NO_3 avec les COV (environ 5%). Les autres réactions et processus sont négligeables tout au long de la journée.

Durant la journée, l'intégralité des puits d' HO_2 sont dus à la réaction d' HO_2 avec NO conduisant à la formation d'OH et de NO_2 et agissant donc comme réaction de propagation. Ceci est également comparable aux observations effectuées durant la campagne MEGAPOLI

été. Pendant la journée, la terminaison des radicaux ne se fait donc pas via les puits du radical HO_2 . Durant la nuit, les concentrations de NO diminuent (cf. Figure 3.10). Ainsi, la contribution des puits d' HO_2 via sa réaction avec NO diminue et représente entre 75 et 90% des pertes d' HO_2 . Dans ces conditions d'autres réactions ne faisant pas intervenir les NO_x deviennent assez rapides pour entrer en compétition avec cette réaction. C'est le cas de la réaction de propagation entre HO_2 et l'ozone conduisant également à la formation d' OH , représentant 5 à 15% des puits nocturnes d' HO_2 . C'est également le cas des réactions de terminaison self-radicaux entre HO_2 et les radicaux RO_2 , représentant 1 à 7% des puits nocturnes du radical HO_2 .

Durant la journée, la production des radicaux RO_2 résulte pour 65 à 85% de réactions de propagation. Ces réactions sont : les réactions d' OH avec les COV (50-70%), la décomposition des radicaux RO (10-15%), la réaction d' OH avec le méthane (environ 3%) et la réaction entre RO et l'ozone (environ 1%). Le reste de la production des radicaux RO_2 en journée est dû aux photolyses des aldéhydes (autres qu' HCHO) et cétones (15-35%). Ces réactions sont des processus d'initiation du cycle radicalaire. Durant la nuit, l'initiation des radicaux RO_2 provient des réactions entre le radical NO_3 et les COV (40-75%) et de l'ozonolyse des alcènes (10-20%). Le reste de la production nocturne des radicaux RO_2 résulte de réactions de propagation : les réactions entre OH et COV (5-10%), la décomposition des radicaux RO (5-15%) et la réaction de RO avec O_3 (entre 1 et 2%).

Les puits des radicaux RO_2 sont dus quasiment uniquement aux réactions entre RO_2 et NO_x . Durant la nuit, 10 à 25% des pertes de RO_2 résultent des réactions de RO_2 avec NO_2 . Ces réactions conduisent majoritairement à la formation de PAN. Durant la journée, ces réactions représentent 30 à 50% de la perte totale des radicaux RO_2 avec deux maximums de contribution le matin et le soir qui correspondent aux pics de concentrations de NO_2 (cf. Figure 3.10). Le reste de la perte des radicaux est dû aux réactions entre RO_2 et NO (environ 75 à 90% pendant la nuit et 50 à 70% pendant le jour). Ces réactions conduisent à la formation de radicaux alcoxyles (RO) ou de nitrates organiques représentant donc soit des réactions de propagation, soit des réactions de terminaison. Contrairement à la campagne MEGAPOLI été, seules ces deux voies de perte de RO_2 sont non négligeables aussi bien le jour et la nuit.

La Figure 4.23 présente les taux d'initiation et de terminaison des radicaux RO_x ($\text{OH} + \text{HO}_2 + \text{RO}_2$) pour différentes réactions, moyennés sur la journée (08:00-16:00 UTC), ainsi que leurs contributions relatives à l'initiation et la terminaison totale des radicaux RO_x .

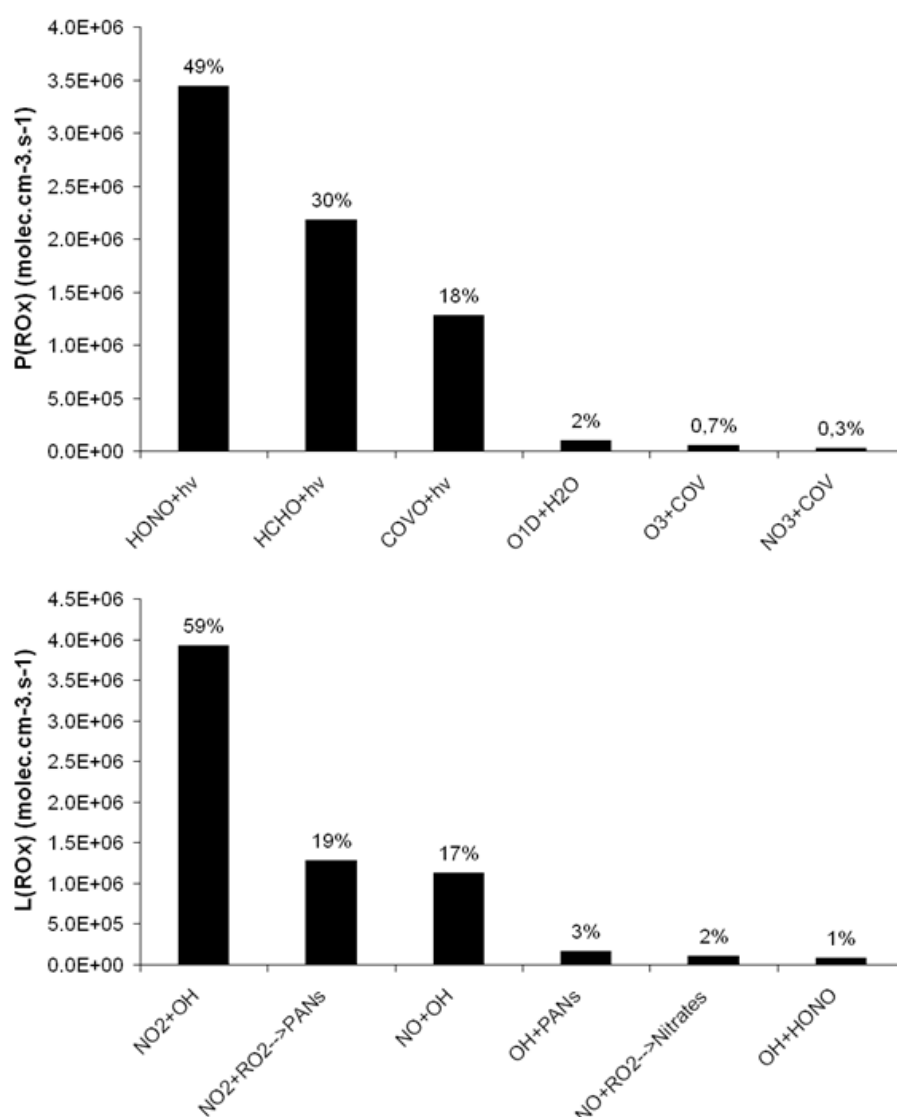


Figure 4.23 : Taux d'initiation et de terminaison des radicaux calculés par le modèle de référence pour une simulation d'un jour contrainte par les valeurs journalières moyennées sur la campagne MEGAPOLI hiver de l'ensemble des espèces et paramètres.

Durant cette campagne, la production des radicaux était dominée par la photolyse de l'acide nitreux à hauteur de 49% sur une base journalière. Cette forte contribution de la photolyse de l'acide nitreux s'explique par les fortes concentrations d'HONO tout au long de la journée (environ 600 ppt). De tels résultats ont également été observés par Ren et al (2006b) en hiver lors d'une campagne située dans le centre-ville de New-York avec une contribution de la photolyse de l'acide nitreux à la production de radicaux de 48%. Une étude de modélisation a estimée la contribution de la photolyse de l'acide nitreux à la production d'OH pour un environnement rural pollué en hiver à hauteur de 46% [Aumont et al., 2003], ce qui est très

proche du résultat de notre étude. En revanche, si l'on considère la production nette de radicaux par la photolyse d'HONO (en retranchant la réaction de NO avec OH à cette photolyse), celle-ci ne représente plus que 39% de la production totale de radicaux ce qui représente toujours la source majoritaire de radicaux. Les autres sources contribuant à la production des radicaux sont : la photolyse du formaldéhyde (30%) et la photolyse des autres aldéhydes et cétones (18%). La photolyse de l'ozone (2%) et l'ozonolyse des alcènes (moins de 1%) ne contribuent presque pas à la production des radicaux en raison des faibles concentrations d'ozone et de l'absence de la mesure des alcènes d'origine anthropique dues à leurs trop faibles concentrations. Cependant, il est important de noter que l'initiation des radicaux via la photolyse des aldéhydes (autres qu'HCHO) et des cétones est due à des espèces mesurées à hauteur de 70%. La fraction restante est, quant à elle, due à des espèces non mesurées formées dans le modèle. Une petite erreur peut donc être causée dans l'estimation de l'initiation des radicaux via cette voie réactionnelle. Cette fraction d'espèces mesurées par rapport aux espèces non mesurées dans la photolyse des COVO est bien plus importante qu'elle ne l'était durant la campagne été (30 à 50% pour la campagne été contre 70% pour la campagne hiver). Ceci s'explique par une photochimie moins intense entraînant une formation d'espèces secondaires moins importante. La forte contribution de la photolyse du formaldéhyde peut s'expliquer par de fortes concentrations d'HCHO durant l'hiver, bien supérieures à celles mesurées pendant l'été (6 ppb en moyenne l'hiver contre 1,6 ppb l'été [Ait-Helal et al., 2012]). Ceci indique la présence de fortes sources primaires de formaldéhyde sur le site du SIRTa pendant l'hiver. Ces sources pouvaient également être présentes à une intensité équivalente en été. Cependant, la hauteur de couche limite étant plus faible en hiver qu'en été, ces émissions se font dans un volume plus faible en hiver, d'où les concentrations plus élevées. Cette forte source de radicaux via la photolyse du formaldéhyde contraste avec d'autres campagnes conduites en hiver où celle-ci avait une contribution mineure à la production des radicaux [Emmerson et al., 2005b, Ren et al., 2006b].

La terminaison des radicaux est largement dominée par les réactions entre OH et les NO_x et les réactions entre les RO₂ et NO₂ sur une base journalière. La réaction entre OH et NO₂ représente notamment près de 60% des réactions puits de radicaux durant la campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa. Il semble également que les réactions entre radicaux (HO₂ + HO₂, HO₂ + RO₂ et RO₂ + RO₂) soient négligeables en raison de trop fortes concentrations de NO_x durant la journée, ce qui est similaire aux observations de la campagne MEGAPOLI été. En revanche, ce qui diffère est la plus faible contribution des réactions d'OH avec les PANs et de NO avec RO₂ à la perte nette de radicaux comparée à la campagne MEGAPOLI été.

Les taux d'initiation, de propagation et de terminaison des radicaux moyennés sur une base journalière (08:00 et 16:00 UTC) sont présentés en Figure 4.24.

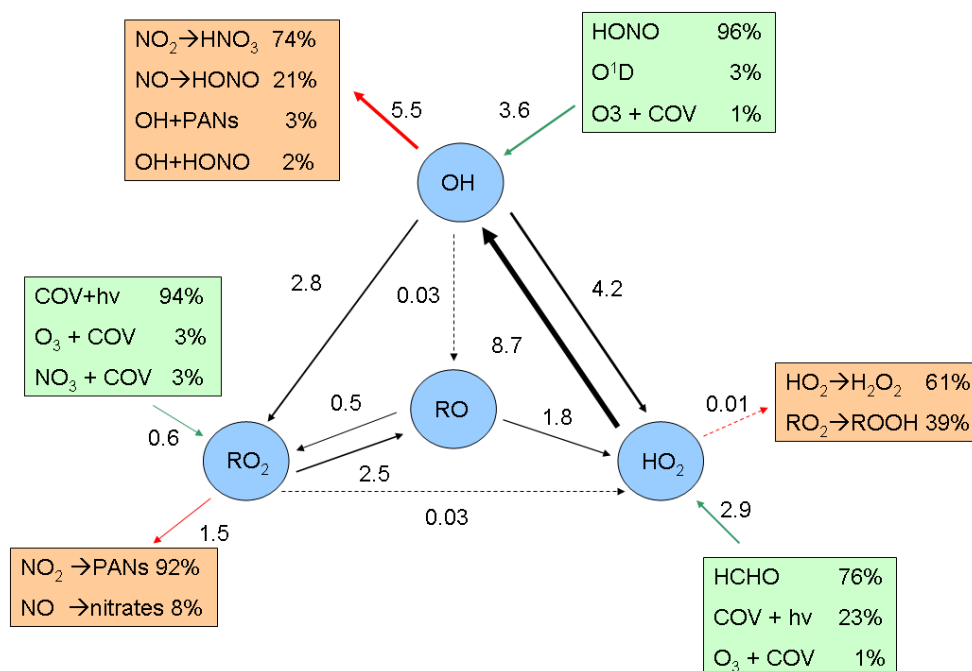


Figure 4.24 : Taux des réactions d'initiation (flèches vertes), de propagation (flèches noires) et de terminaisons (flèches rouges) moyennés entre 08:00 et 16:00 (UTC). Ces résultats proviennent d'une simulation d'un jour du modèle de référence contraint avec les données journalières moyennées sur l'ensemble de la campagne MEGAPOLI hiver pour toutes les espèces et paramètres mesurés. Les nombres représentent les taux de réaction en $10^6 \text{ molecule.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$.

Les taux d'initiation et de terminaison des radicaux moyennés sur la journée sont en équilibre aux alentours de $7,1 \times 10^6 \text{ molecule.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$. Ces taux d'initiation et de terminaison sont légèrement supérieurs à ceux observés au cours de la campagne MEGAPOLI été, notamment en raison de concentrations de NO_x, de COVO primaires et d'HONO bien supérieures durant l'hiver au SIRTa.

La capacité oxydante moyenne de la masse d'air durant la campagne MEGAPOLI hiver était de $7,0 \times 10^6 \text{ molecule.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ (taux de perte des COV et CO par les réactions avec OH). Celle-ci est donc plus faible que celle observée pour la campagne MEGAPOLI été, bien que les concentrations de CO et de COV soient plus élevées durant cette campagne. Ceci s'explique par des concentrations modélisées d'OH durant la campagne MEGAPOLI hiver bien inférieures aux concentrations d'OH mesurées durant la campagne MEGAPOLI été.

Cependant, les différences de capacité oxydante entre l'été et l'hiver sur ce site de la banlieue parisienne ne présentent pas un contraste très marqué (30% de différence seulement entre été et hiver), bien que l'activité photochimique soit plus faible en hiver.

4.3.2 Conclusion concernant le cas de la campagne MEGAPOLI hiver au SIRT

En l'absence de mesure de radicaux durant la campagne MEGAPOLI hiver, aucune comparaison des concentrations simulées de radicaux avec les concentrations mesurées de radicaux n'a pu être conduite. Il n'a donc pas été possible d'analyser et d'identifier les potentiels processus manquants ou mésestimés du schéma chimique contenu dans le modèle pour les conditions de cette campagne. Il a néanmoins été possible de réaliser une analyse des différents processus contrôlant l'initiation, la propagation et la terminaison du cycle radicalaire au cours de la campagne MEGAPOLI hiver. Toutefois, celle-ci est à considérer avec précaution compte tenu du fait que les concentrations simulées de radicaux n'ont pu être comparées à des mesures. Des erreurs potentielles liées à la simulation des concentrations de radicaux ne sont donc pas à exclure.

L'analyse du bilan radicalaire a indiqué que l'initiation des radicaux résultait de plusieurs processus photolytiques durant la campagne MEGAPOLI hiver au SIRT. Pendant la journée (08:00-16:00 UTC), le modèle prédit que la photolyse de l'acide nitreux (49%), la photolyse d'HCHO (30%) et la photolyse des COVO (exception faite du HCHO) (18%) étaient les sources majoritaires de radicaux. En revanche, la production des radicaux via la réaction d'O¹D avec la vapeur d'eau (2%) et l'ozonolyse des alcènes (0,7%) étaient quasiment négligeables du fait des faibles concentrations d'ozone et de l'absence de mesure d'alcènes d'origine anthropique. La terminaison des radicaux était largement dominée par les réactions entre OH et les NO_x et les réactions entre les RO₂ et NO₂ sur une base journalière, la réaction entre OH et NO₂ représentant notamment près de 60% des réactions puits de radicaux durant la campagne MEGAPOLI hiver au SIRT. Là encore, l'importance des réactions entre RO₂ et NO₂ illustre l'importante formation de molécules réservoirs. De plus, une capacité oxydante de $7,0 \times 10^6$ molécule.cm⁻³.s⁻¹ plus faible, d'environ 30%, que celle observée pendant la campagne MEGAPOLI été a été trouvée. Ceci indique la faible activité photochimique se déroulant dans l'environnement de Palaiseau durant cette campagne.

4.4 Cas de la campagne CalNex (Pasadena, Californie)

Au contraire des campagnes précédentes, cette campagne s'est déroulée avec une météorologie plutôt ensoleillée et donc une photochimie plus intense. Des concentrations assez fortes de composés primaires (en raison de sources importantes) mais également de composés secondaires, avec des concentrations d'ozone atteignant 100 ppb certains jours, ont ainsi été mesurées. Au cours de cette campagne, des mesures de radicaux OH et HO₂^{*} (cf. chapitre 2) étaient réalisées ce qui nous a permis de tester la capacité des deux méthodologies présentées dans les sections 4.1.1 et 4.1.2. De plus, le bilan radicalaire au cours de cette campagne a pu être estimé grâce aux simulations effectuées à partir d'un modèle 0D contenant le MCM et contraint avec l'ensemble des paramètres mesurés.

4.4.1 Comparaisons entre concentrations d'OH mesurées et calculées par le PSS

Pour évaluer si la chimie radicalaire se déroulant dans l'environnement urbain de Pasadena, peut être expliquée par une simple approche de l'état quasi stationnaire, une comparaison entre les concentrations d'OH calculées par PSS et mesurées a été effectuée et est présentée en Figure 4.25 pour l'intégralité de la campagne.

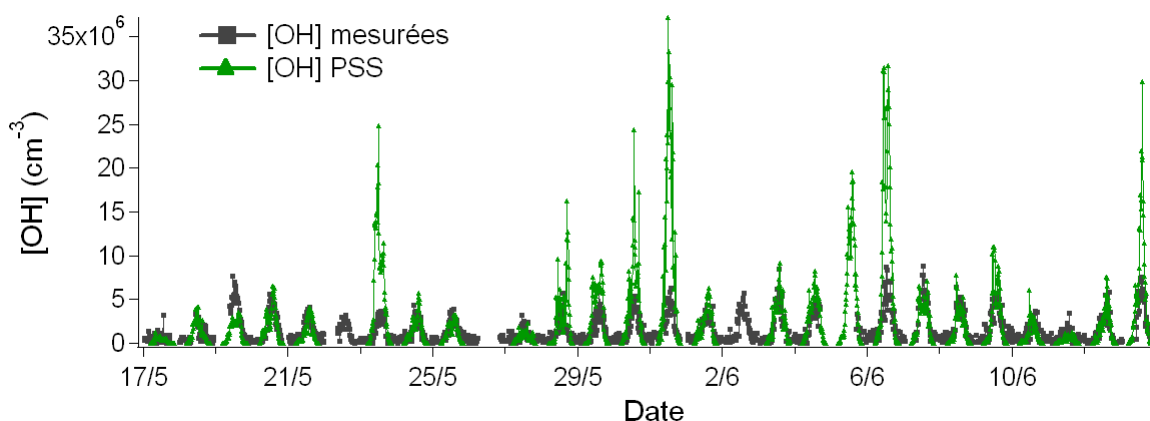


Figure 4.25 : Comparaison entre les concentrations d'OH mesurées et calculées par l'approximation de l'état quasi stationnaire (PSS).

La comparaison entre les concentrations d'OH calculées par PSS et mesurées est également présentée en Figure 4.26 pour un profil journalier moyen.

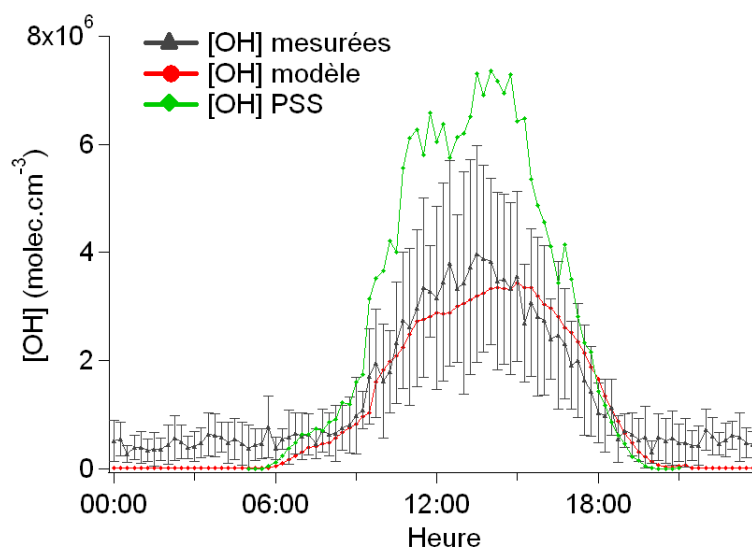


Figure 4.26 : Profil journalier moyen des concentrations d'OH mesurées, calculées par PSS (PSS₁) et modélisées par la version de référence du modèle. Les barres d'incertitudes pour les concentrations d'OH mesurées représentent l'écart type des mesures d'OH pour l'ensemble de la campagne CalNex.

La plupart du temps, les concentrations d'OH calculées par le PSS et les concentrations mesurées d'OH sont en bon accord. En revanche, certains jours (les 23, 30, 31 Mai et les 6 et 13 Juin), les concentrations d'OH calculées par le PSS surestiment très largement la mesure. Ces fortes surestimations certains jours se traduisent par un profil moyen des concentrations d'OH calculées par le PSS bien supérieur au profil moyen des concentrations d'OH mesurées, notamment en milieu de journée. La plupart de ces jours où l'on observe une surestimation du calcul par rapport à la mesure correspondent à des dimanches, à l'exception du 31 Mai qui correspond à un lundi. Les concentrations moyennes de NO_x mesurées pour ces jours sont inférieures à celles observées pour le reste des jours de la semaine.

En effet, la concentration mesurée moyenne de NO dominicale est d'environ 1 ppb contre 2,4 ppb pour le reste des jours de la semaine et la concentration mesurée moyenne de NO₂ dominicale est d'environ 8,7 ppb contre 12,3 ppb pour le reste des jours de la semaine. Cette différence dans les concentrations de NO_x s'explique par une diminution des émissions d'oxydes d'azote le week-end. Ceci est connu comme le « weekend effect » et est responsable d'une hausse des concentrations d'ozone le weekend dans les zones urbaines américaines connaissant un régime limité en COV, et notamment dans le bassin de Los Angeles [Marr et Harley, 2002 ; California Air Resources Board, 2003 ; Pollack et al., 2012]. Cette différence

de concentrations de NO_x entre le weekend et la semaine peut également être à l'origine de la divergence observée entre le calcul et la mesure les dimanches alors qu'un bon accord est trouvé dans l'ensemble les autres jours de la semaine. Ceci est confirmé par l'évolution du rapport $[\text{OH}]_{\text{PSS}}/[\text{OH}]_{\text{mesurées}}$ en fonction des concentrations de NO_x qui est présentée en Figure 4.27.

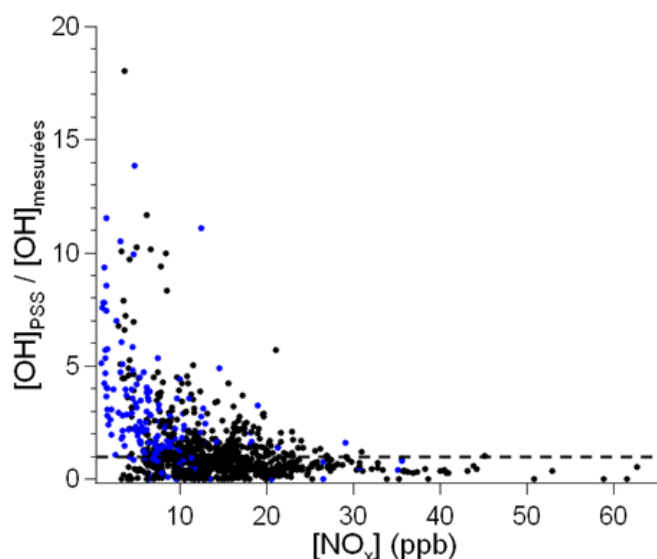


Figure 4.27 : Evolution du rapport $[\text{OH}]_{\text{PSS}}/[\text{OH}]_{\text{mesurées}}$ en fonction des concentrations de NO_x pour la campagne CalNex. Les points bleus représentent les données mesurées les dimanches et les points noirs, les données des autres jours de la campagne. La droite pointillée représente un rapport de 1.

Cette évolution, comme pour la campagne MEGAPOLI été, présente un meilleur accord entre le calcul et la mesure pour des concentrations de NO_x élevées alors que la divergence entre le calcul et la mesure augmente aux faibles concentrations de NO_x (<10 ppb).

La corrélation entre les concentrations d'OH mesurées et calculées par le PSS est présentée en Figure 4.28. Cette corrélation présente une surestimation du calcul par rapport à la mesure d'un rapport 1,60 en moyenne.

Les points correspondants aux dimanches de la campagne ont été marqués en bleu dans cette corrélation. En ne considérant que les points bleus, la pente de la corrélation entre [OH] calculées et mesurées est de 2,78, alors que la pente de la corrélation entre [OH] calculées et mesurées est de 1,23 si l'on ne considère que les points noirs (données du reste de la semaine). Ceci tend à confirmer l'observation générale selon laquelle le calcul s'écarte de la mesure plus particulièrement pour les dimanches.

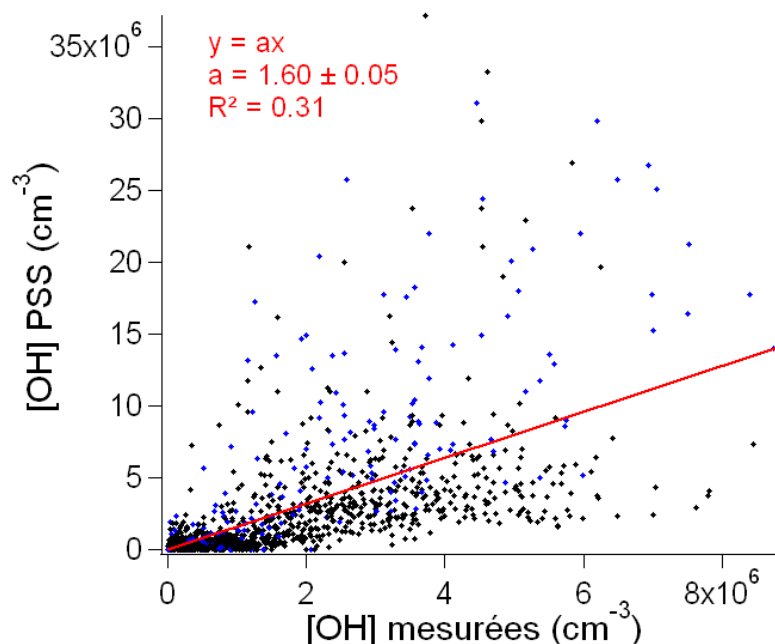


Figure 4.28 : Corrélation entre les concentrations d'OH mesurées et calculées par PSS. Les points bleus représentent les données des dimanches

L'approche simpliste de l'approximation de l'état quasi-stationnaire semble ici aussi inappropriée pour expliquer la chimie radicalaire se déroulant dans l'environnement de Pasadena durant la campagne CalNex notamment pour des conditions de concentrations de NO_x plus faibles telles que rencontrées les dimanches. Le manque de réactions puits, telles que les réactions entre radicaux peroxydes ($\text{HO}_2 + \text{HO}_2$ ou $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$) ou entre les radicaux peroxydes (RO_2) et les NO_x , peut, peut être, expliquer l'incapacité des calculs de concentrations d'OH via le PSS à reproduire les mesures certains jours. Dans l'environnement de Pasadena, une approche plus complexe prenant en compte l'ensemble des processus chimiques connus est donc nécessaire pour mieux représenter la chimie radicalaire se déroulant sur ce site.

4.4.2 Comparaisons entre concentrations des radicaux mesurées et simulées par le modèle 0D (MCM)

Les concentrations d'OH simulées par le modèle de référence (5-day spin up) sont comparées aux concentrations mesurées d'OH dans la Figure 4.29 pour l'ensemble de la campagne et dans la Figure 4.26 pour un profil journalier moyen.

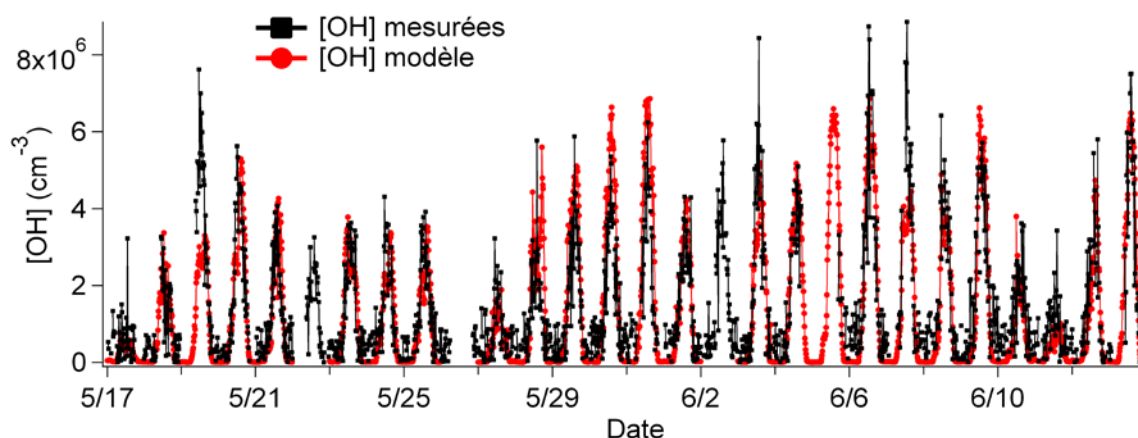


Figure 4.29 : Comparaison des concentrations d'OH mesurées (carrés noirs) et simulées par le modèle de référence (cercles rouges).

Les résultats du modèle sont en très bon accord avec la mesure la plupart du temps, les différences observées étant dans la gamme d'incertitudes. De plus, les divergences observées les dimanches pour le PSS n'apparaissent plus pour le modèle. Néanmoins, les concentrations modélisées d'OH sous-estiment la mesure les 19 Mai et 7 Juin. Aucune différence notable dans les concentrations de NO_x , d'ozone ou d'HONO n'est observée pour ces deux jours comparés aux autres jours de la campagne. En revanche, les concentrations d'OH calculées par le PSS présentent la même sous-estimation des concentrations mesurées d'OH le 19 Mai. Ceci pourrait indiquer un déficit dans les sources d'OH pour ce jour ou une surestimation des puits d'OH soit en raison d'un problème instrumental sur un paramètre clé, soit en raison de l'absence d'un processus clé dans le modèle et le PSS. Cette dernière hypothèse est peu vraisemblable puisque cette sous estimation à la fois du PSS et du modèle n'est pas observée d'autres jours de la campagne. Les profils journaliers moyens en Figure 4.26 indiquent que le modèle conduit à une amélioration importante de l'estimation des concentrations d'OH mesurées comparée au calcul via le PSS. De plus, le profil journalier moyen d'OH modélisé est en très bon accord avec le profil journalier moyen d'OH mesuré. Seules les concentrations moyennes d'OH la nuit semblent sous estimées par le modèle, ce qui indique une probable sous-estimation des sources non photolytiques d'OH dans le modèle.

La corrélation entre les concentrations d'OH mesurées et modélisées par le modèle de référence est présentée en Figure 4.30.

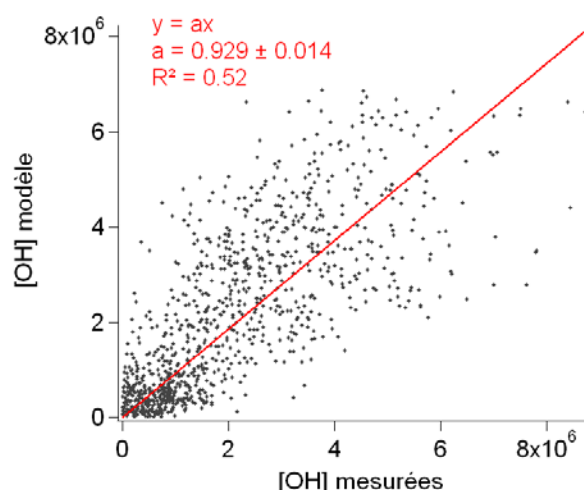


Figure 4.30 : Corrélation entre les concentrations d'OH mesurées et modélisées par le modèle de référence

La pente de cette régression est de 0,93 avec un R^2 de 0,52, alors que la pente de la régression entre la mesure d'OH et le calcul d'OH via le PSS était de 1,60 avec un R^2 de 0,31. Ceci indique également l'amélioration de la représentation des concentrations d'OH observées par le modèle comparé au calcul via le PSS. Ainsi, le modèle incluant une description détaillée des sources et des puits des radicaux permet de bien représenter les processus impliqués dans le bilan d'OH sous les conditions expérimentées durant la campagne CalNex et ce mieux qu'une approche simpliste comme l'approximation de l'état quasi stationnaire, notamment pour les jours de weekend.

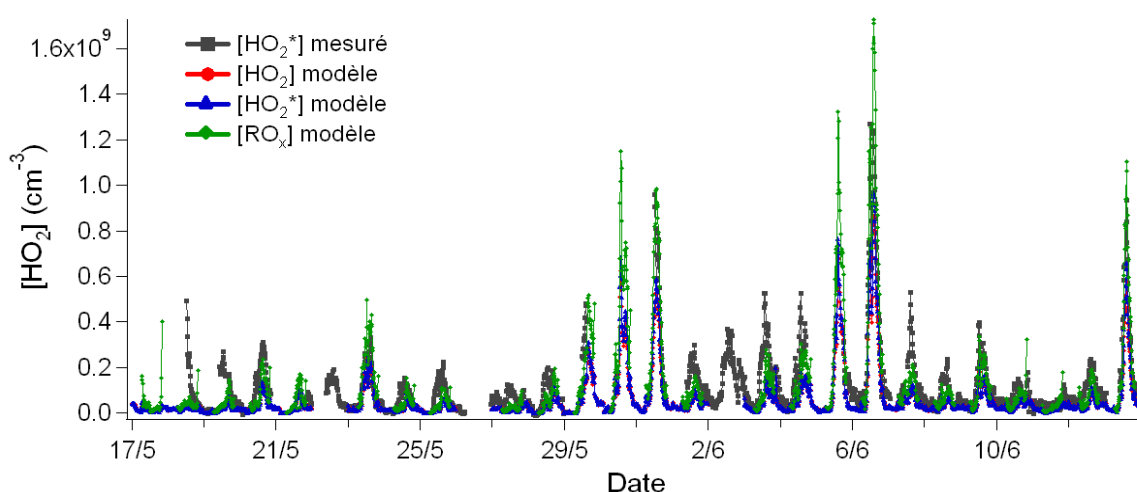


Figure 4.31 : Comparaisons des concentrations de HO_2^* mesurées (carrés noirs), d' HO_2 simulées (ronds rouges), d' HO_2^* simulées (triangles bleus) et de RO_x simulées (losanges verts). Les simulations ont été faites avec le modèle de référence

La comparaison des concentrations de radicaux hydro-peroxydes mesurées et simulées est présentée en Figure 4.31 pour l'ensemble de la campagne et en Figure 4.32 pour un profil journalier moyen.

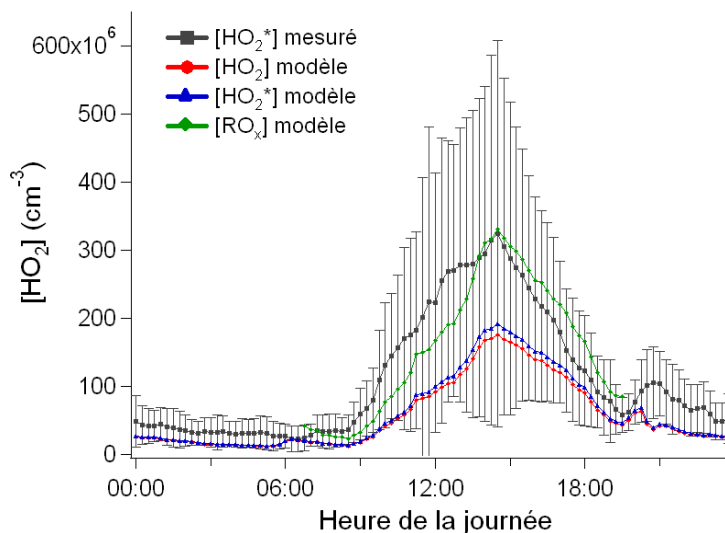


Figure 4.32 : Profil journalier moyen des concentrations d' HO_2^* mesurées (carrés noirs), d' HO_2 simulées (ronds rouges), d' HO_2^* simulées (triangles bleus) et de RO_x simulées (losanges verts). Les simulations ont été faites avec le modèle de référence. Les barres d'incertitudes pour les concentrations d' HO_2^* mesurées représentent l'écart type des mesures d' HO_2^* pour l'ensemble de la campagne CalNex.

Compte tenu du fait que la mesure des radicaux HO_2 par la technique FAGE souffre d'interférences à certains RO_2 (cf. chapitre 2). Une portion de RO_2 modélisés a donc été intégrée dans une espèce fictive appelée HO_2^* . Cette espèce comprend les concentrations d' HO_2 modélisées ainsi que les concentrations modélisées des RO_2 résultant de l'oxydation de l'isoprène (avec une efficacité de conversion de 50%), de la méthyl-vinyl-cétone et de la méthacroléine (avec une efficacité de conversion de 40%) d'après les renseignements donnés par l'équipe de recherche ayant réalisé les mesures de radicaux durant CalNex. Les concentrations simulées d' HO_2 sous-estiment assez largement la mesure des HO_2^* et ceci de manière systématique. Malgré l'ajout de certains RO_2 , les concentrations d' HO_2^* modélisées sous-estiment également assez largement la mesure des concentrations d' HO_2^* . Une comparaison des concentrations simulées des radicaux peroxydes ($\text{HO}_2 + \Sigma \text{RO}_2$) avec les concentrations mesurées d' HO_2^* a donc été réalisée. Il semble que l'accord entre les

concentrations simulées de RO_x et les concentrations mesurées d' HO_2^* soit meilleur que pour les concentrations simulées d' HO_2^* . Cependant, certains jours sont encore sous estimés par le modèle, même en considérant les concentrations de l'ensemble des radicaux peroxy, c'est notamment le cas pour les 18 et 19 Mai et pour les 01 et 07 Juin.

Les profils journaliers moyens des concentrations mesurées d' HO_2^* , d' HO_2 simulées, d' HO_2^* simulées et de RO_x simulées confirment les observations réalisées pour l'ensemble de la campagne. En effet, une sous estimation importante est trouvée pour les concentrations simulées d' HO_2 et d' HO_2^* par rapport aux mesures d' HO_2^* , alors qu'un meilleur accord avec la mesure est observé pour les concentrations simulées de RO_x .

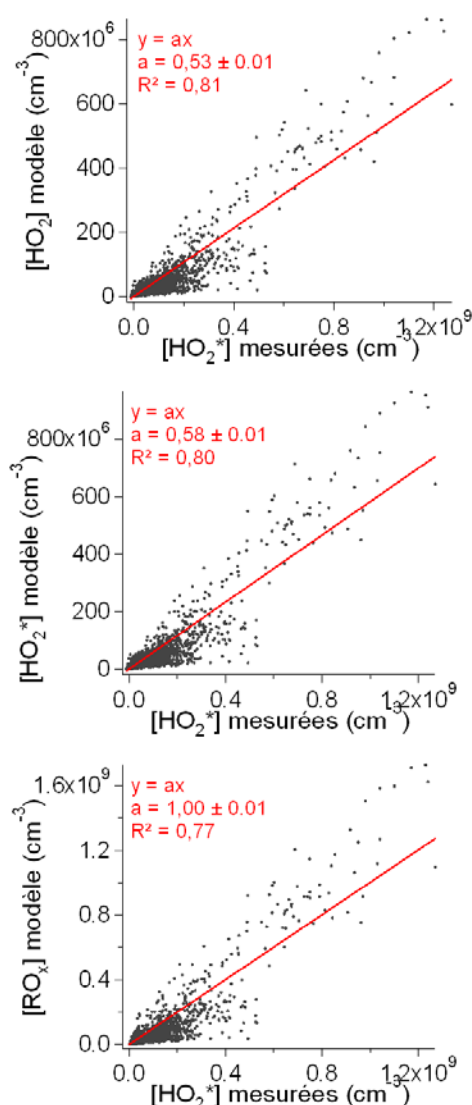


Figure 4.33 : Corrélations entre les concentrations mesurées d' HO_2^* et les concentrations simulées d' HO_2 , d' HO_2^* et de RO_x . Les simulations ont été réalisées avec le modèle de référence.

Les corrélations entre les concentrations mesurées d' HO_2^* et les concentrations simulées d' HO_2 , d' HO_2^* et de RO_x sont présentées en Figure 4.33.

On remarque qu'un bon accord est trouvé entre les concentrations simulées de RO_x et les concentrations mesurées d' HO_2^* avec une pente de 1,00 et un R^2 de 0,77. Au contraire, les concentrations simulées d' HO_2 et d' HO_2^* sous-estiment largement la mesure respectivement d'un facteur de 0,53 et 0,58 en moyenne. D'autres radicaux organo-peroxydes que ceux inclus dans l'estimation de l'espèce fictive HO_2^* représentent donc potentiellement des interférences supplémentaires de la mesure d' HO_2 par le FAGE. Cependant, d'après Fuchs et al. (2011), les interférences des RO_2 provenant de l'oxydation du méthane et de l'éthane (CH_3O_2 et $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$), qui sont les RO_2 les plus abondants, sont négligeables dans la voie de mesure d' HO_2 par le FAGE. HO_2NO_2 pourrait, peut être, également représenter une interférence dans cette voie de mesure [Dwayne E. Heard, Octobre 2012, Private Communication]. Néanmoins, les sous-estimations des concentrations simulées d' HO_2^* comparées aux concentrations mesurées d' HO_2^* sont donc probablement également dues à des sources d' HO_2 manquantes ou sous-estimées dans le modèle. Ces sources n'ont, toutefois, pas été identifiées. De plus, l'ajout d'une source d' HO_2 pour réconcilier le modèle et la mesure pour les concentrations d' HO_2^* entraînerait également probablement une augmentation dans les concentrations modélisées d' OH conduisant à une surestimation de celles-ci comparées aux concentrations mesurées alors qu'un très bon accord est trouvé à l'heure actuelle.

4.4.3 Analyse du bilan radicalaire

Comme pour les campagnes MEGAPOLI été et hiver, une analyse du bilan radicalaire a été réalisée afin d'investiguer les processus clés qui contrôlent l'initiation, la propagation et la terminaison du cycle radicalaire durant la campagne CalNex sur le site de CalTech à Pasadena, dans la banlieue de Los Angeles. Cette analyse est rendue possible par le bon accord entre les concentrations de radicaux simulées et mesurées. Les résultats présentés dans cette partie sont tirés de simulations d'un jour réalisées avec le modèle de référence (5-day spin up model). Le modèle a été contraint par les concentrations moyennes journalières des mêmes composés et paramètres que listés en 4.1.2, moyennées sur l'ensemble de la campagne. La Figure 4.34 représente la fraction des différents processus impliqués dans la production et la perte des radicaux OH , HO_2 et RO_2 .

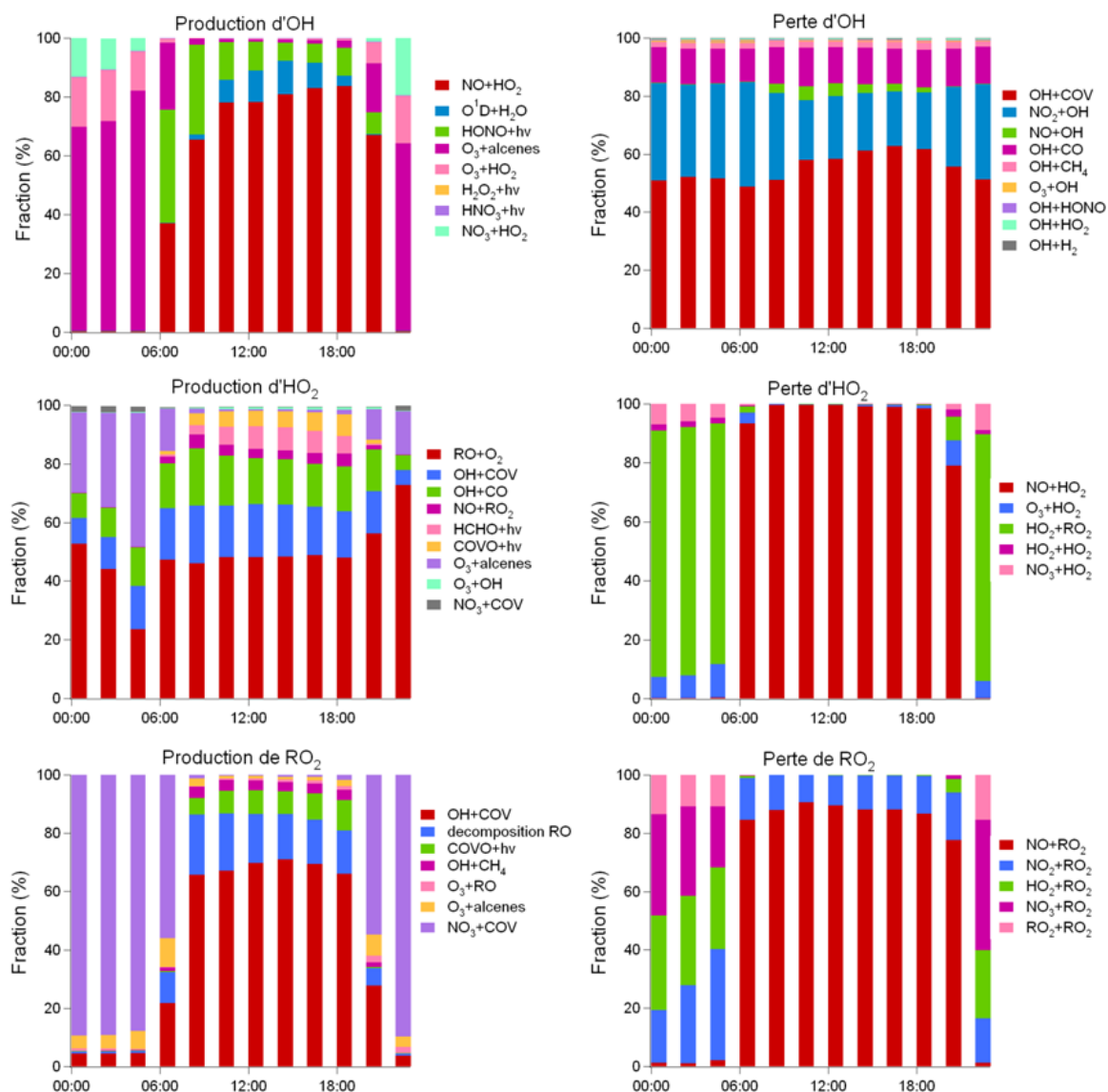


Figure 4.34 : Fraction des différents processus impliqués dans la production et la perte des radicaux OH, HO₂ et RO₂ pour une simulation d'un jour contraint avec les données journalières moyennées sur l'ensemble de la campagne CalNex.

Comme c'était le cas pour les deux campagnes MEGAPOLI, la production d'OH est majoritairement dominée par la réaction de NO avec HO₂ durant la journée (40-80%). Durant la nuit, les réactions d'ozonolyse des alcènes, d'HO₂ avec l'ozone et de NO₃ avec HO₂ dominent la production d'OH (70-80% pour les réactions d'ozonolyse des alcènes, 10-15% pour la réaction de l'ozone avec HO₂ et 10-20% pour la réaction entre NO₃ et HO₂). Le matin, comme c'était le cas pour la campagne MEGAPOLI été, la photolyse d'HONO représente la deuxième source la plus importante d'OH derrière la réaction d'HO₂ avec NO. Celle-ci contribue à hauteur de 35% à la production totale d'OH. Cette contribution décroît ensuite en

raison de la diminution des concentrations d'HONO. Une contribution minimum de 7% est ainsi atteinte en milieu de journée. En cela, l'évolution de la contribution de cette voie de production d'OH est très similaire à celle de la campagne MEGAPOLI été mais diffère de celle de la campagne MEGAPOLI hiver où une contribution constante de la photolyse d'HONO en journée était observée. Alors que la contribution de l'ozonolyse des alcènes à la production d'OH reste faible (~1-2%) tout au long de la journée, la contribution de la réaction entre O¹D et H₂O atteint un maximum d'environ 11% de la production totale d'OH vers midi. Ceci est également très similaire aux observations réalisées durant la campagne MEGAPOLI été.

Les puits d'OH durant la campagne CalNex sont dominés par des réactions de propagation notamment via les réactions entre OH et les COV. Cette voie contribue à plus de 50% de la perte totale des radicaux OH tout au long de la journée et connaît un maximum d'environ 60% vers 14h. Les COV qui contribuent majoritairement à la consommation du radical OH sont l'isoprène, l'acétaldéhyde, le formaldéhyde, l'éthylène, le propanal et l'iso-pentane dans cet ordre d'importance. La fraction de la perte d'OH par ces réactions qui est due à des COV mesurés comparée à celle qui est due à des COV non mesurés a été quantifiée. Cette fraction est comprise entre 55 et 70% au cours de la journée (cf. Figure 4.35), ce qui rend l'intensité de cette voie de propagation incertaine. Ce résultat est équivalent à celui observé durant la campagne MEGAPOLI été, avec une proportion de COV mesurés légèrement inférieure à celle observée durant cette campagne. Ceci s'explique par une photochimie plus intense durant la campagne CalNex, entraînant une formation de COV secondaires plus importante dans le modèle. L'autre principal puits d'OH est la réaction d'OH avec NO₂ conduisant à la formation d'HNO₃ et représentant une réaction de terminaison du cycle radicalaire. La réaction entre OH et NO₂ représente entre 30 et 35% des puits d'OH durant la nuit et près de 20% des puits d'OH durant le jour. Pendant la journée, la réaction entre OH et NO représente environ 3 à 5% des processus de perte d'OH, mais est négligeable la nuit. Le reste des pertes d'OH durant l'ensemble de la journée est dû aux réactions de propagation entre OH et CO (11-13%) et entre OH et CH₄ (~2%). Les autres processus participant à la perte du radical OH sont négligeables tout au long du jour et de la nuit.

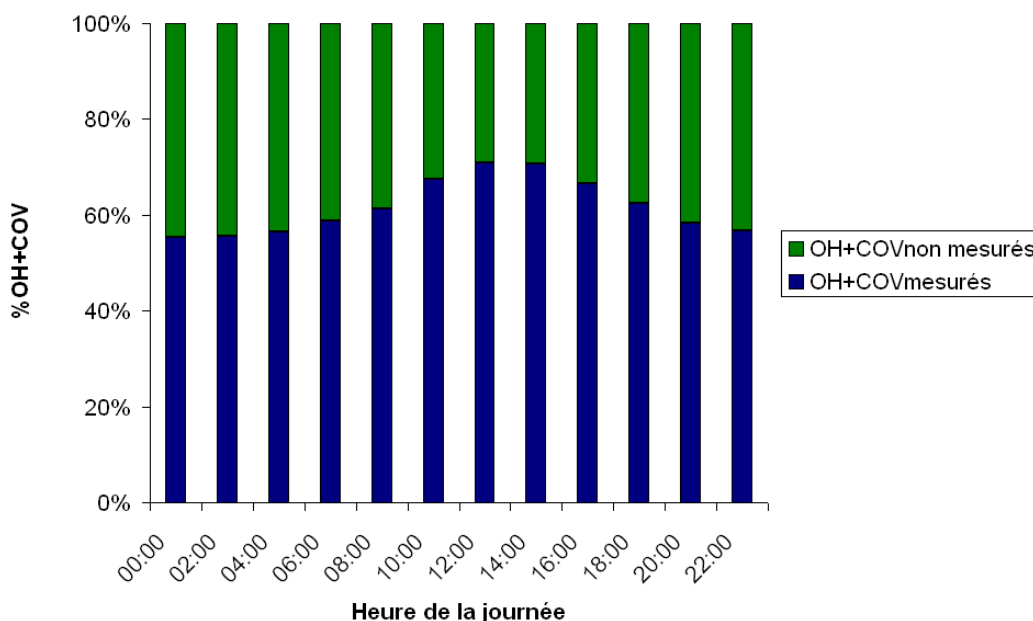


Figure 4.35 : Contribution des COV mesurés (en bleu) ou non mesurés (en vert) dans la voie de perte du radical OH via sa réaction avec les COV, d'après une simulation d'un jour du modèle de référence contraint avec les données journalières moyennées sur l'ensemble de la campagne CalNex pour toutes les espèces et paramètres mesurés.

La production d' HO_2 est dominée par les réactions de propagation, la principale étant celle entre les radicaux alcoxydes (RO) et O_2 . Cette voie de formation représente une contribution à la production totale d' HO_2 de plus de 40% tout au long de la journée (exception faite de la fin de la nuit où la contribution est de l'ordre de 20% vers 4h du matin) et atteignant 70% durant le début de la nuit. Les autres réactions de propagation contribuant à la formation d' HO_2 sont : les réactions d'OH avec CO et certains COV (comme HCHO) qui représentent une contribution d'environ 30 à 40% le jour et 10 à 30% la nuit ; et les réactions des RO_2 avec NO qui représentent 3-5% de la production totale de HO_2 durant les heures du jour. Au cours de la journée, le reste de la production d' HO_2 résulte des réactions d'initiation du radical HO_2 . Celles-ci sont les photolyses d'HCHO et d'autres COV (d'autres aldéhydes et des cétones). La contribution de ces photolyses à la production totale d' HO_2 est comprise entre 10 et 15% avec un maximum autour de midi. La source majoritaire d' HO_2 au cours de la nuit est l'ozonolyse des alcènes (15 à 45%).

La réaction d' HO_2 avec NO représente le puits principal d' HO_2 durant la journée (>95%). Cette réaction participe à la propagation du cycle radicalaire en conduisant à la reformation du radical OH. Au cours de la nuit, les concentrations de NO deviennent faibles (<1 ppb). Les

réactions entre radicaux deviennent, ainsi, suffisamment importantes pour jouer un rôle dans la perte des radicaux HO₂. En effet, la contribution, à la perte des radicaux HO₂, des réactions entre HO₂ et les RO₂ est comprise, la nuit, entre 80 et 85%. Néanmoins, la contribution des réactions HO₂ + HO₂ reste faible (1-2%). Durant la nuit, la réaction d'HO₂ avec O₃ ainsi que la réaction d'HO₂ avec NO₃ contribuent également à la perte des radicaux HO₂ à hauteur respectivement de 5 à 10% et de 2 à 8%.

Au cours de la journée, la production des radicaux RO₂ est dominée par les réactions entre le radical OH et les COV. La contribution de ces réactions à la production de RO₂ est de 65 à 70%. La réaction d'OH avec le méthane représente, quant à elle, environ 3 à 4% de la production des radicaux RO₂. Une autre réaction de propagation représente une production importante de RO₂ : la décomposition des radicaux alcoxyles (RO). Cette voie réactionnelle contribue entre 15 et 20% à la production totale de RO₂ tout au long de la journée. En journée, le reste de la production de RO₂ résulte de réactions d'initiation, à savoir les réactions de photolyse des aldéhydes (autre que HCHO) et cétones. Ces réactions représentent ainsi 6 à 10% de la production totale de RO₂, soit deux fois plus que ce qui était observé pendant la campagne MEGAPOLI été. Durant la nuit, la production des RO₂ résulte des réactions entre le radical NO₃ et les COV à hauteur de 60 à 90% de la production totale de RO₂, des réactions d'ozonolyse des alcènes (environ 4 à 10%), des réactions d'OH avec les COV (environ 2-4%) et de la décomposition des radicaux alcoxyles (moins de 5%). L'ozonolyse des alcènes contribue également légèrement à la production diurne des radicaux RO₂ (1 à 2%), ce qui reste faible.

Durant la journée, la perte des radicaux RO₂ provient quasi exclusivement des réactions entre les RO₂ et les oxydes d'azote. Les réactions entre les RO₂ et NO représentent 80 à 90% des pertes de RO₂, alors que les réactions entre les RO₂ et NO₂ représentent environ 10 à 20% de celles-ci. Ces dernières réactions conduisent à la formation de PAN et représentent donc une perte nette de radicaux. Durant la nuit, les concentrations de NO deviennent très faibles (<1 ppb). Ainsi, les réactions entre radicaux peroxy (RO₂ + RO₂ et RO₂ + HO₂) deviennent assez rapides pour entrer en compétition avec les autres réactions et peuvent jouer un rôle important dans la perte des RO₂. Les réactions du radical nitrate avec les RO₂ représentent également une perte importante de radicaux (20 à 45%) durant la nuit.

La Figure 4.36 présente les taux d'initiation et de terminaison des radicaux RO_x (OH + HO₂ + RO₂) pour différentes réactions, moyennés sur la journée (06:00-18:00 heure locale), ainsi que leurs contributions relatives à l'initiation et la terminaison totale des radicaux RO_x.

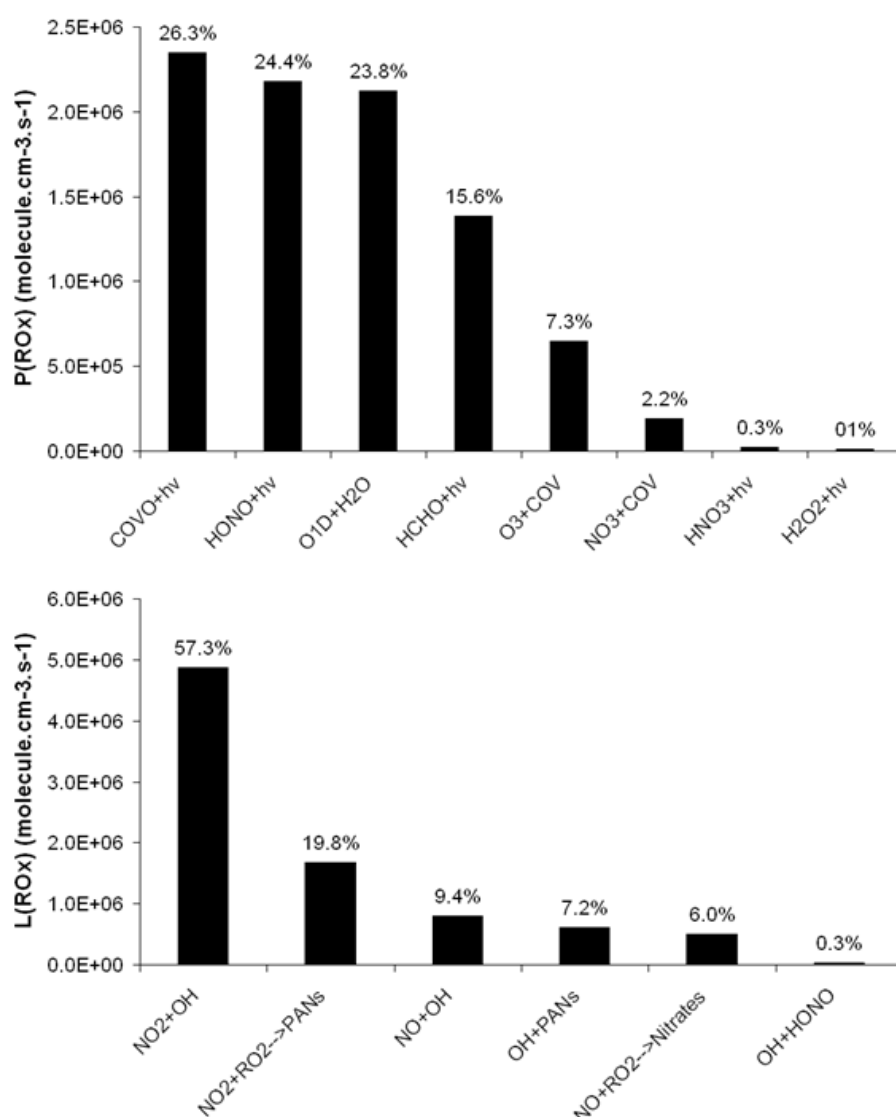


Figure 4.36 : Taux d'initiation et de terminaison des radicaux calculés par le modèle de référence pour une simulation d'un jour contrainte par les valeurs journalières moyennées sur la campagne CalNex de l'ensemble des espèces et paramètres.

Durant cette campagne, la production des radicaux est dominée par la photolyse des COV oxygénés (COVO) autres que le formaldéhyde avec une contribution de 26% à l'initiation totale des radicaux. Parmi ces photolyses, seulement 30 à 40% des COVO sont issus des données mesurées, le restant étant formé dans le modèle, ce qui peut donc entraîner une surestimation non négligeable de la contribution de cette voie de formation des radicaux. Les autres processus responsables de la formation de radicaux durant la campagne CalNex étaient la photolyse de l'acide nitreux (24.4%), la réaction d'O¹D avec la vapeur d'eau (23.8%), la photolyse du formaldéhyde (15.6%) et l'ozonolyse des alcènes (7.3%). Contrairement à la

campagne MEGAPOLI été et à la campagne MEGAPOLI hiver, la photolyse de l'acide nitreux ne représente donc pas la source majoritaire de radicaux durant CalNex. Ceci peut s'expliquer par une photochimie plus intense entraînant des concentrations d'ozone bien plus fortes que pendant les campagnes MEGAPOLI et donc un accroissement de la contribution de la photolyse de l'ozone à la production des radicaux qui représente une part équivalente à la contribution de la photolyse de l'acide nitreux. Cette photochimie intense entraîne également une formation plus importante de COV secondaires et notamment de COVO dont la photolyse représente la source majoritaire de radicaux. Il est important de noter également que bien que des mesures d'alcènes aient été réalisées durant la campagne CalNex, la contribution de l'ozonolyse de ces derniers à la production de radicaux reste faible durant la journée (<8%).

La terminaison des radicaux durant CalNex est largement dominée par les réactions entre ces derniers et les NO_x (>90%) comme c'était le cas pour les deux campagnes MEGAPOLI. Les réactions entre RO_2 et NO_x représentent là encore un puits important de radicaux (~25%). Ceci peut également expliquer le meilleur accord entre les concentrations d'OH simulées par le modèle, incluant ces réactions, et mesurées comparé à l'accord entre les concentrations d'OH calculées par PSS, n'incluant pas ces réactions de terminaison, et les concentrations d'OH mesurées. Les réactions d'OH avec les PAN représentent également un puits non négligeable de radicaux durant CalNex (~7%). En revanche, les réactions entre radicaux (HO_2+HO_2 , HO_2+RO_2 et RO_2+RO_2) peuvent être considérées comme négligeables durant la journée en raison des fortes concentrations de NO_x mesurées durant CalNex.

Les taux d'initiation, de propagation et de terminaison moyennés sur une base journalière (06:00 et 18:00 heure locale) sont présentés en Figure 4.37. Les taux d'initiation et de terminaison des radicaux moyennés sur la journée sont en équilibre aux alentours de $8,9 \times 10^6$ $\text{molecule.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$. Ces taux d'initiation et de terminaison sont supérieurs à ceux observés au cours de la campagne MEGAPOLI été, notamment en raison de concentrations mesurées de NO_x , de COV, d' O_3 et d'HONO supérieures durant la campagne CalNex mais également en raison d'une photochimie plus intense. Toutefois, ces taux d'initiation et de terminaison calculés par le modèle durant la campagne CalNex restent bien inférieurs (~3 fois plus faibles) à ceux observés par Dusanter et al. (2009b) durant une campagne conduite dans l'environnement urbain de Mexico city.

La capacité oxydante moyenne de la masse d'air durant la campagne CalNex était de $1,7 \times 10^7$ $\text{molecule.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$. Celle-ci correspond à la somme des voies de propagation $\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2$ et $\text{OH} \rightarrow \text{RO}_2$ qui représentent les taux de réactions entre OH et CO et les COV. Cette capacité

oxydante est bien supérieure à celles observées durant les campagnes MEGAPOLI été et hiver. Ceci illustre le fait qu'une activité photochimique plus intense avait lieu dans l'environnement de Pasadena durant la campagne CalNex comparée aux campagnes MEGAPOLI été et hiver. Cependant, cette capacité oxydante reste inférieure aux observations réalisées pour d'autres campagnes en milieu urbain avec, par exemple, des capacités oxydantes de $3,7 \times 10^7$ $\text{molecule.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ pour Santiago du Chili [Elshorbany et al., 2009] ou même de $6,2 \times 10^7$ $\text{molecule.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ pour Mexico City [Dusanter et al., 2009b]. En revanche, cette capacité oxydante est assez proche de celle observée sur un site suburbain au Nord-est de Londres durant la canicule de l'été 2003 [Emmerson et al., 2007].

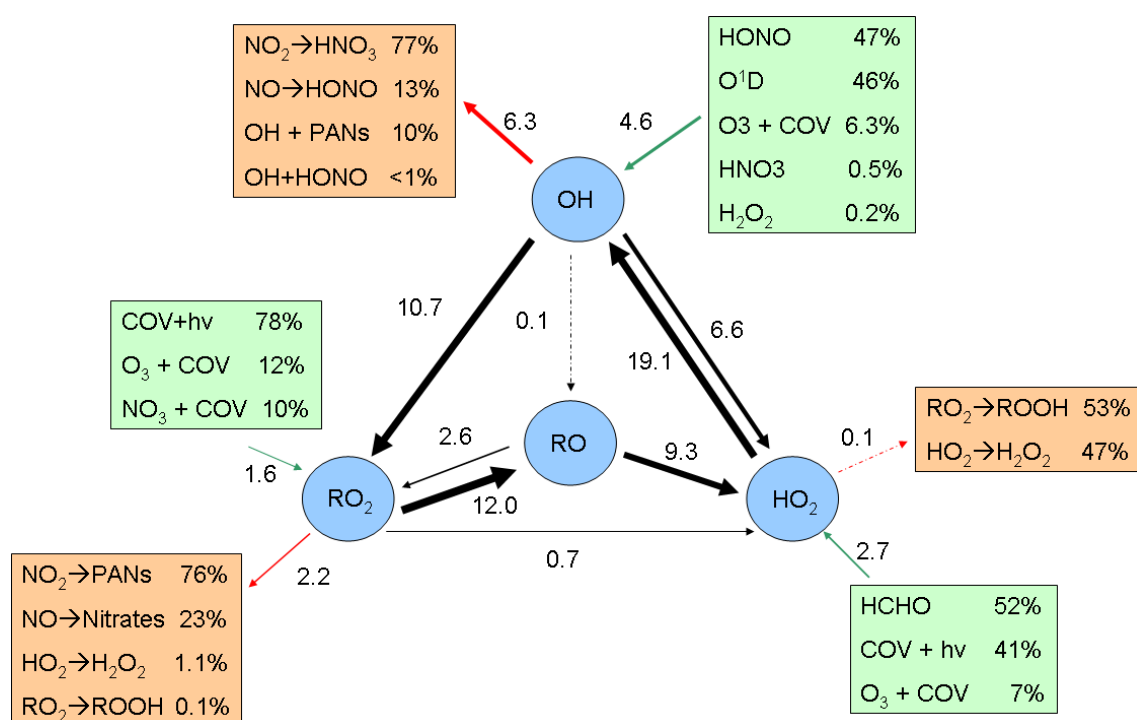


Figure 4.37 : Taux des réactions d'initiation (flèches vertes), de propagation (flèches noires) et de terminaison (flèches rouges) moyennés entre 06:00 et 18:00 (heure locale). Ces résultats proviennent d'une simulation d'un jour du modèle de référence contraint avec les données journalières moyennées sur l'ensemble de la campagne CalNex pour toutes les espèces et paramètres mesurés. Les nombres représentent les taux de réaction en $10^6 \text{ molecule.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$.

4.4.4 Conclusion concernant le cas de la campagne CalNex sur le site de CalTech

Dans un premier temps, des calculs des concentrations d'OH via l'approximation de l'état quasi stationnaire ont été réalisés et comparés aux mesures d'OH. Cette comparaison a montré un bon accord entre le calcul et la mesure la plupart du temps mais une forte surestimation du calcul les dimanches, lorsque les concentrations de NO_x rencontrées étaient plus faibles. Dans un deuxième temps, un modèle de boîte 0D comprenant le Master Chemical Mechanism (MCM) v3.1 et contraint avec l'ensemble des espèces et des paramètres mesurés a permis la réalisation de simulations des concentrations de radicaux ainsi que de leurs taux d'initiation, de propagation et de terminaison. Les simulations ont été réalisées à partir de la version de référence du modèle qui avait montré de bons résultats lors de la campagne MEGAPOLI été. Basées sur la version de référence du modèle, les concentrations modélisées d'OH étaient en bon accord avec les concentrations mesurées d'OH avec un facteur entre modèle et mesure de 0,93 en moyenne, ce qui est satisfaisant compte tenu des incertitudes de la mesure. Cependant, les concentrations simulées d'HO₂ et d'HO₂* sous-estimaient assez largement les concentrations mesurées d'HO₂* respectivement d'un facteur 0,53 et 0,58, alors qu'un meilleur accord était trouvé en comparant ces mesures avec les concentrations simulées de [HO₂+RO₂] avec un facteur de 1.00. Ces sous-estimations illustrent le fait que des radicaux organo-peroxydes autres que ceux formés par l'oxydation de l'isoprène, de la MVK et de la Méthacroleine entraînent potentiellement une interférence significative dans la mesure d'HO₂ par la technique FAGE durant la campagne CalNex. Ceci ne peut, en revanche, être la seule cause de ces sous-estimations, puisque les principaux RO₂ (CH₃O₂ et C₂H₅O₂) ne créent pas d'interférence dans la voie de mesure d'HO₂ via le FAGE. En revanche, HO₂NO₂ pourrait être également une source d'interférence pour cette voie de mesure. Cependant, des sources d'HO₂ sont également probablement sous-estimées ou manquantes dans le modèle. Cependant ces sources manquantes n'ont pas été identifiées dans le cadre de cette étude.

Une analyse du bilan radicalaire a indiqué que l'initiation des radicaux résultait de plusieurs processus photolytiques durant la campagne CalNex sur le site de CalTech. Pendant la journée (06:00-18:00 heure locale), le modèle prédit que la photolyse des COVO (exception faite du HCHO) (26,3%), la photolyse de l'acide nitreux (24,4%), la réaction entre O¹D et H₂O (23,8%), et la photolyse d'HCHO (15,6%) étaient les sources majoritaires de radicaux. Cependant la contribution importante, à la production des radicaux, de la photolyse des COVO est principalement due à la photolyse de COVO formés dans le modèle et donc non mesurés (60 à 70%). Ceci peut donc engendrer une surestimation importante de cette contribution. La production des radicaux via l'ozonolyse des alcènes était assez faible (7,3%) même si des mesures d'alcènes étaient bien réalisées durant cette campagne.

L'analyse du bilan radicalaire a également illustré l'importance des réactions des RO₂ avec les NO_x comme puits de radicaux (environ 25% des processus de perte des radicaux). Ces réactions n'étaient pas prises en compte dans le calcul du PSS. Ceci peut, éventuellement, expliquer le meilleur accord trouvé entre les concentrations d'OH simulées par le modèle avec les concentrations mesurées d'OH comparé à l'accord entre les concentrations d'OH calculées par le PSS et la mesure. Les taux d'initiation et de terminaison des radicaux étaient à l'équilibre durant la campagne CalNex. Ces taux d'initiation et de terminaison étaient légèrement supérieurs à ceux calculés pour les campagnes MEGAPOLI été et hiver, illustrant des niveaux de polluants plus élevés ainsi qu'une photochimie plus intense durant la campagne CalNex. Ceci était également vérifié par l'observation d'une capacité oxydante plus importante durant cette campagne ($1,7 \times 10^7$ molecule.cm⁻³.s⁻¹) comparée à celles des campagnes MEGAPOLI été et hiver.

4.5 Conclusion sur l'étude du bilan radicalaire lors des campagnes MEGAPOLI été, MEGAPOLI hiver et CalNex

Afin de répondre aux objectifs fixés dans le chapitre 1 en ce qui concerne l'étude de la chimie radicalaire, des études ont été réalisées pour trois campagnes de terrain qui se sont déroulées dans des conditions et des environnements différents. Ces études ont consisté en l'utilisation de modèles simplifié (PSS) ou détaillé (modèle 0D contenant le MCM) dans le but de calculer les concentrations de radicaux et de leurs bilans. Lorsque des mesures de concentrations de radicaux étaient disponibles, les concentrations calculées ont été comparées aux mesures afin d'identifier d'éventuels processus manquants ou mésestimés. Des analyses des bilans radicalaires ont ensuite été réalisées pour les trois campagnes afin d'identifier les processus clés contrôlant le cycle radicalaire et donc de manière plus générale les processus d'oxydation atmosphériques.

L'analyse du bilan radicalaire a donc été réalisée dans des environnements divers et pour des conditions différentes. Un résumé des contributions des divers processus chimiques à l'initiation et la terminaison du cycle radicalaire pour les trois campagnes étudiées ainsi que pour deux campagnes en dehors de cette étude est présenté en Tab 4. 2.

	MEGAPOLI été (cette étude)	MEGAPOLI hiver (cette étude)	CalNex (cette étude)	MCMA (Dusanter et al., 2009)	PUMA hiver (Emmerson et al., 2005b)
conditions	Photochimie moyenne et niveaux polluants faibles (suburbain)	Photochimie faible et niveaux de polluants plus élevés (suburbain)	Photochimie plus intense et niveaux de polluants plus élevés (urbain)	Photochimie intense et niveaux de polluants très élevés (urbain)	Photochimie faible et niveaux de polluants plus élevés (urbain)
HONO + hv	35%	49%	24%	35%	15%
COVO + hv	18%	18%	26%	16%	23%
O ¹ D + H ₂ O	23%	2%	24%	6%	0.5%
HCHO + hv	16%	30%	16%	24%	1%
O ₃ + alcènes	8%	1%	7%	19%	59%
Capacité oxydante (cm ⁻³ .s ⁻¹)	1,0x10 ⁷	0,7x10 ⁷	1,7x10 ⁷	5,4x10 ⁷	2,3x10 ⁷
NO ₂ + OH	50%	59%	57%	60%	20%
NO ₂ + RO ₂	19%	19%	20%	-	49%
NO + OH	15%	17%	9%	20%	12%
NO + RO ₂	7%	2%	6%	14%	8%
OH + PAN	9%	3%	7%	-	7%

Tab 4. 2 : Contributions diurnes moyennes à l'initiation et la terminaison du cycle radicalaire des divers processus pour les campagnes MEGAPOLI été, MEGAPOLI hiver et CalNex et pour les campagnes MCMA à Mexico city et PUMA hiver dans le centre ville de Birmingham (Royaume Uni).

Cette analyse du bilan radicalaire présente la photolyse de l'acide nitreux comme une source majeure de radicaux dans les trois environnements étudiés. La contribution de ce processus à l'initiation du cycle radicalaire semble être d'autant plus importante que la photochimie expérimentée est faible. Ceci s'explique par des concentrations d'acide nitreux plus élevées dans ces conditions ainsi que des contributions d'autres sources photolytiques moindres. Ceci n'est toutefois pas vérifié pour la campagne PUMA se déroulant dans le centre ville de

Birmingham en hiver, où la contribution de cette source est plus faible que pour les autres campagnes. En revanche, la contribution de la photolyse de l'ozone à l'initiation du cycle radicalaire semble dépendante de la saison. En effet, la contribution de ce processus semble quasiment nulle pour la campagne MEGAPOLI hiver, ainsi que la campagne PUMA hiver alors qu'elle représente une part importante de la production de radicaux (23-24%) pour les campagnes MEGAPOLI été et CalNex qui se sont déroulées en été et au printemps. En revanche, une très faible contribution est également trouvée pour la campagne MCMA se déroulant en été mais sur un site urbain avec des concentrations en NO_x très importantes. Une contribution plus importante de la photolyse des COVO à la production des radicaux a été observée pour la campagne CalNex. Cette forte contribution s'explique par la photochimie plus intense durant cette campagne pouvant conduire à une formation plus importante de composés oxygénés secondaires. En revanche, la contribution de ces COVO est équivalente entre les campagnes MEGAPOLI été et hiver, illustrant l'importance des sources primaires de COVO durant la campagne MEGAPOLI hiver. Ces sources primaires importantes de COVO durant la campagne MEGAPOLI hiver se traduisent d'ailleurs par une contribution plus importante de la photolyse du formaldéhyde comparée aux autres campagnes. Des contributions similaires à celles de notre étude sont trouvées pour la photolyse des COVO pour les campagnes MCMA et PUMA hiver. Enfin, la contribution de l'ozonolyse des alcènes semble faible pour les trois campagnes de l'étude quels que soient l'environnement et la saison, en raison de faibles concentrations des alcènes rencontrées durant les trois campagnes. Ces réactions ne semblent être significatives en termes de production de radicaux uniquement la nuit dans les conditions rencontrées au cours de ces trois campagnes. Ceci diffère des campagnes MCMA et PUMA où la contribution de cette voie à la production de radicaux est plus importante. Cette voie représente même la source majoritaire de radicaux au cours de la campagne PUMA hiver avec une contribution de près de 60%.

L'analyse du bilan radicalaire indique également que les puits des radicaux sont largement dominés par les réactions entre ces derniers et les NO_x pour les trois campagnes étudiées ainsi que pour les campagnes MCMA et PUMA hiver. Le principal puits étant la réaction d'OH avec NO_2 suivie par les réactions des RO_2 avec NO_2 conduisant majoritairement à la formation de PAN. Ceci illustre le fait que bien que les environnements de ces cinq campagnes étaient contrastés, ils étaient tous les cinq caractérisés par des régimes riches en NO_x . Ceci se traduit notamment par la très faible contribution des réactions entre radicaux ($\text{HO}_2 + \text{HO}_2$, $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ et $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$) à la perte des radicaux durant la journée. Ceci s'explique par les caractères urbains et suburbains des sites de mesure de ces cinq campagnes.

Ces réactions entre radicaux semblent contribuer à la terminaison du cycle radicalaire uniquement durant la nuit au cours des trois campagnes de cette étude. Ces observations sont également vérifiées pour les campagnes MCMA et PUMA hiver avec toutefois l'absence de la voie de réaction $\text{RO}_2 + \text{NO}_2$ comme voie de terminaison pour la campagne MCMA alors que cette voie représente le puits majoritaire de radicaux durant la campagne PUMA hiver avec une contribution de près de 50% à la perte des radicaux.

L'analyse du bilan radicalaire conduite pour les trois campagnes a également permis de réaliser un calcul des capacités oxydantes moyennes des masses d'air rencontrées. Ces capacités oxydantes correspondent en réalité aux taux de réactions entre OH et CO et les COV, c'est-à-dire les taux de réactions de propagation entre OH et les radicaux HO_2 et RO_2 ($\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2$, $\text{OH} \rightarrow \text{RO}_2$) (cf. Figure 4.20, Figure 4.24 et Figure 4.37). Les capacités oxydantes moyennes ainsi calculées étaient respectivement de $1,0 \times 10^7$, $7,0 \times 10^6$ et $1,7 \times 10^7$ $\text{molecule.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ pour la campagne MEGAPOLI été, la campagne MEGAPOLI hiver et la campagne CalNex. Ceci illustre donc les différences d'activité photochimique entre ces trois environnements avec notamment une capacité oxydante de la masse d'air de Pasadena durant CalNex bien supérieure à celles des campagnes MEGAPOLI été et hiver. Ceci se traduit par des concentrations de composés secondaires plus élevées au cours de cette campagne (cf. chapitre 3), et explique également la forte contribution de la photolyse des COVO à la production de radicaux au cours de cette campagne, leur formation étant plus importante. En revanche, comparées à d'autres campagnes en milieu urbain ou suburbain, les capacités oxydantes observées dans cette étude pour les trois campagnes étudiées sont plus faibles. En effet, les capacités oxydantes de tels milieux reportées dans la littérature font état de valeurs comprises entre $2,0$ et $5,4 \times 10^7$ $\text{molecule.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ [Emmerson et al., 2005b ; Emmerson et al., 2007 ; Dusanter et al., 2009b ; Elshorbany et al., 2009].

Les concentrations d'OH calculées par l'approximation de l'état photostationnaire ont également été confrontées aux mesures effectuées au cours des campagnes MEGAPOLI été et CalNex. Ces comparaisons ont montré une surestimation du calcul pour les deux campagnes, notamment pour des niveaux de NO_x faibles. Ceci illustre le fait que cette approche simpliste ne permettait pas de représenter la chimie complexe se déroulant dans ces deux environnements suburbain et urbain. Un modèle 0D comprenant le Master Chemical Mechanism et contraint avec l'ensemble des espèces et des paramètres mesurés a donc été utilisé.

L'une des difficultés dans ce type d'exercice est d'estimer de manière réaliste les espèces secondaires non mesurées. Cette estimation la plus proche de la réalité possible est cruciale compte tenu de l'impact des composés secondaires non mesurés notamment dans le bilan radicalaire. En effet, entre 20 et 40% des pertes d'OH provenant des réactions entre ce dernier et les COV sont dues à des COV secondaires formés dans le modèle pour les trois campagnes étudiées. De plus, une part importante de COV secondaires non mesurés participe à la formation des radicaux à travers leur photolyse lors des trois campagnes. En effet, entre 30 et 60% des formations de radicaux dues à la photolyse des COV résultent de COV secondaires non mesurés et donc formés dans le modèle. Ainsi, plusieurs versions du modèle ont été développées et comparées avec la version de référence du modèle. Cette version de référence est basée sur la technique du « spin up » souvent utilisée dans ce type d'exercice. Pour effectuer ces comparaisons, le cas de la campagne MEGAPOLI été a été utilisé. Alors que les différentes versions utilisées conduisaient à de légères modifications dans les concentrations simulées d'OH (entre 0,4 et 6%), des changements plus importants ont été observés pour les concentrations simulées d'HO₂ et de RO₂ (entre 16 et 31% pour HO₂ et entre 23 et 39% pour RO₂). Seule la version 2h dilution du modèle n'a pas entraîné de modifications significatives dans les concentrations simulées des radicaux (0,4, 0,9 et 2,7% respectivement pour OH, HO₂ et RO₂). On remarque donc que la méthode utilisée pour simuler les concentrations de composés secondaires non mesurés entraîne des différences importantes dans les concentrations de radicaux simulées. De plus, la comparaison entre les concentrations de MVK simulées par les différentes versions du modèle et les concentrations de MVK mesurées, le MVK étant un composé principalement secondaire avec un temps de vie de l'ordre de 20h, a illustré le fait qu'aucune des versions du modèle n'était complètement satisfaisante pour estimer ces concentrations de COV secondaires non mesurés. En revanche, elles permettaient d'encadrer ces concentrations et donc leurs effets sur les simulations de radicaux et sur l'estimation du bilan radicalaire.

Basées sur la version de référence du modèle, les concentrations modélisées d'OH et de [HO₂+RO₂] pour la campagne MEGAPOLI été surestimaient légèrement les concentrations mesurées d'OH et de [HO₂+RO₂] par un facteur respectivement de 1,12 et 1,05 en moyenne, ce qui est satisfaisant compte tenu des incertitudes de la mesure. Basées sur la version « 1h dilution » du modèle, les concentrations simulées d'OH surestimaient la mesure d'un facteur 1,20 en moyenne alors que les concentrations simulées de [HO₂+RO₂] sous-estimaient la mesure d'un facteur 0,76 en moyenne. De plus, des tests de sensibilité ont illustré le fait que

les divergences entre le modèle et la mesure pouvaient provenir des incertitudes dans la mesure de certains paramètres et certaines espèces contraintes dans le modèle pendant MEGAPOLI été.

Basées sur la version de référence du modèle, les concentrations modélisées d'OH étaient en bon accord avec les concentrations mesurées d'OH avec un facteur entre modèle et mesure de 0,93 en moyenne. Cependant, les concentrations simulées d'HO₂ et d'HO₂* sous-estimaient assez largement les concentrations mesurées d'HO₂* respectivement d'un facteur 0,53 et 0,58, alors qu'un meilleur accord était obtenu en comparant ces mesures aux concentrations simulées de [HO₂+RO₂] avec un facteur entre modèle et mesure de 1,00 en moyenne. Ces sous-estimations peuvent, donc, provenir en partie d'une part plus importante de RO₂ contribuant à l'interférence dans la mesure d'HO₂ par la technique FAGE que ceux pris en compte dans l'espèce fictive HO₂* simulée. En revanche, ceci ne peut être la seule explication, les principaux RO₂ (CH₃O₂ et C₂H₅O₂) étant connus pour ne pas interférer dans la mesure de HO₂ par le FAGE. Cette sous-estimation provient, donc, probablement également d'une sous-estimation ou d'un manque de sources d'HO₂ dans le modèle. Néanmoins, ces manques n'ont pas été identifiés dans cette étude.

De manière générale, les connaissances contenues dans le MCM semblent permettre de reproduire les concentrations mesurées de radicaux dans ces environnements suburbains, aux incertitudes de la mesure près. Ces connaissances semblent ainsi représentatives de la chimie atmosphérique gazeuse se déroulant dans les environnements de Palaiseau et de Pasadena durant les campagnes MEGAPOLI été et CalNex, et donc probablement de manière plus générale dans des environnements suburbains et urbains.

Enfin, l'ajout de la perte des radicaux à la surface des aérosols dans le mécanisme chimique contenu dans le modèle n'a pas permis d'améliorer de manière significative l'accord entre les concentrations simulées et mesurées de radicaux pour la campagne MEGAPOLI été. Au vu du très faible impact de ce test sur les concentrations simulées de radicaux durant la campagne MEGAPOLI (modifications $\leq 1\%$ pour l'ensemble des radicaux), il est peu vraisemblable que ce processus est un impact dans des environnements proches de celui de cette campagne et ce même avec des surfaces totales d'aérosols plus élevées. Ce test n'a donc pas été reconduit pour les campagnes MEGAPOLI hiver et pour la campagne CalNex.

Chapitre 5 : Etude de la chimie de l'acide nitreux

L'analyse menée dans le chapitre 4 a clairement montré que l'acide nitreux était un composé clé dans l'initiation de la chimie radicalaire. En effet, sa photolyse représentait notamment une des sources majoritaires de radicaux lors des trois campagnes étudiées ici : la campagne MEGAPOLI été, la campagne MEGAPOLI hiver et la campagne CalNex (cf. chapitre 4). En dépit de son importance, de nombreuses incertitudes quant aux processus de formation d'HONO demeurent. En effet, les fortes concentrations d'HONO observées lors de plusieurs campagnes (cf. chapitre 1), en milieu de journée notamment, restent à l'heure actuelle inexpliquées. Ces concentrations sont souvent supérieures aux concentrations calculées à partir de l'état quasi stationnaire (PSS) prenant en compte les sources avérées d'HONO.

Dans ce chapitre, le but est d'étudier les déterminants de la chimie d'HONO, et plus précisément les sources de ce composé, dans différents environnements. Ainsi, seront présentés les résultats des comparaisons des concentrations d'HONO mesurées et calculées, réalisées au cours de trois campagnes de terrain : la campagne MEGAPOLI été, la campagne MEGAPOLI hiver et la campagne CalNEX.

5.1 Description de la méthodologie : l'approximation de l'état quasi-stationnaire

Afin de déterminer si les concentrations d'acide nitreux rencontrées au cours des trois campagnes de terrain étudiées pouvaient être expliquées par ses sources et puits connus, les concentrations d'HONO ont été calculées en utilisant l'approximation de l'état quasi-stationnaire (PSS). Ce type d'approche, qui a également été utilisé pour l'étude menée sur la chimie radicalaire (cf. chapitre 4), suppose que les sources et les puits d'une espèce ayant un temps de vie court se compensent. Si cette supposition est vraie pour les espèces radicalaires ayant un temps de vie inférieur ou de l'ordre de la seconde comme le radical OH, celle-ci est plus problématique pour une espèce au temps de vie plus long telle que l'acide nitreux (temps de vie de l'ordre de la vingtaine de minutes ; cf. chapitre 1). Il n'en reste pas moins que cette approche a été largement appliquée à l'acide nitreux [Kleffmann, 2007] et est incontournable lorsqu'il s'agit d'étudier les déterminants de ce composé durant la journée. Durant la nuit, le

temps de vie de l'acide nitreux est encore plus long avec la disparition de sa photolyse et cette méthode n'est plus applicable de manière fiable.

En effet, au cours de la journée, l'acide nitreux est supposé être à l'état quasi-stationnaire d'après : sa réaction de formation entre le radical OH et le monoxyde d'azote et les réactions puits suivantes : sa photolyse rapide et sa réaction avec le radical OH [Kleffmann, 2007].



A ces deux réactions puits, on peut ajouter la perte du radical HONO par dépôt sec. Cette réaction est notamment le puits principal d'HONO au cours de la nuit. Cependant, ce puits est faible la journée devant la photolyse d'HONO et sa réaction avec le radical hydroxyle. La variation de concentration d'HONO due à ce processus dépend de la vitesse de dépôt d'HONO sur le sol (v_{HONO}) et est inversement proportionnelle à la hauteur de couche limite (H).

$$\left(\frac{d[\text{HONO}]}{dt} \right)_{\text{dépôt}} = \frac{v_{\text{HONO}} \cdot [\text{HONO}]}{h} \quad (1.5)$$

La valeur de la vitesse de dépôt d'HONO (v_{HONO}) utilisée était de $0,5\text{cm.s}^{-1}$ [Kanaya et al., 2007]. Cette valeur correspond à la valeur haute de la gamme des vitesses de dépôt mesurées par Stutz et al. (2002) (cf. chapitre 1).

A partir de ces sources et puits de l'acide nitreux, il est alors possible de calculer un terme de production d'acide nitreux (P_{R1}) et un terme de perte d'acide nitreux (L_{R}) :

$$P_{\text{R1}} = k_{\text{OH+NO}} [\text{OH}] [\text{NO}] \quad (5.1)$$

$$L_{\text{R}} = k_{\text{OH+HONO}} [\text{OH}] [\text{HONO}] + J(\text{HONO}) [\text{HONO}] + \frac{v_{\text{HONO}} [\text{HONO}]}{h} \quad (5.2)$$

D'autres sources d'acide nitreux sont également relativement bien établies et peuvent avoir un impact sur l'équilibre stationnaire de cette espèce en journée. C'est notamment le cas de son émission directe par le trafic automobile. Ces émissions se font de manière concomitante aux

émissions de NO_x avec un rapport HONO/NO_x à l'émission inférieur à 1% (cf. chapitre 1). Le rapport à l'émission utilisé était de 0,8% selon les observations effectuées par Kurtenbach et al (2001) dans un tunnel en Allemagne. Ce rapport a été utilisé pour les campagnes MEGAPOLI été et hiver, car nous avons considéré que le parc automobile parisien se rapprochait de celui de cette étude. Ainsi, la variation de concentration d'HONO résultant de l'émission directe d'HONO dépend du facteur d'émission des NO_x (E_{NO_x} (molecule.cm⁻².s⁻¹)), du rapport à l'émission entre HONO et NO_x (0,008) et est inversement proportionnelle à la hauteur de couche limite (H (cm)) :

$$\left(\frac{d[\text{HONO}]}{dt} \right)_{\text{Emission}} = 0,008 \cdot \frac{E_{\text{NO}_x}}{h} \quad (5.3)$$

Le facteur d'émission de NO_x utilisé pour les campagnes MEGAPOLI été et hiver est tiré du cadastre d'émission réalisé pour la campagne MEGAPOLI par l'organisation néerlandaise TNO. Le E_{NO_x} utilisé a été calculée à partir des profils d'émission de NO_x provenant des deux pixels (du cadastre d'émission) voisins du site du SIRTa en pondérant ces profils en fonction de la distance de notre site de mesure (SIRTa) avec le centre du pixel. En l'absence de facteur d'émission disponible en libre accès pour la campagne CalNex, cette source n'a pas été intégrée au calcul des concentrations d'HONO pour cette campagne.

Une conversion hétérogène du dioxyde d'azote sur différentes surfaces a également été observée. Cette conversion se ferait à la fois sur la surface du sol ou sur les surfaces des aérosols. La variation de concentration d'HONO résultant de la conversion hétérogène de NO_2 à la surface du sol dépend de la concentration de NO_2 , de l'efficacité de conversion de NO_2 en HONO ($f_s = 0,03$ [Stutz et al., 2002]), de la vitesse de dépôt de NO_2 sur le sol ($v_{\text{NO}_2} = 0,1 \text{ cm.s}^{-1}$ [Seinfeld et Pandis, 1998]) et est inversement proportionnelle à la hauteur de couche limite (h) :

$$\left(\frac{d[\text{HONO}]}{dt} \right)_{\text{sol}} = f_s \cdot \frac{v_{\text{NO}_2} \cdot [\text{NO}_2]}{h} \quad (5.4)$$

La variation de concentration d'HONO résultant de la conversion hétérogène de NO_2 à la surface des aérosol dépend de la concentration de NO_2 , du coefficient de capture de NO_2 à la

surface des aérosols ($v_a = 10^{-6}$ [Kleffmann et al., 1998]), de la vitesse moyenne de NO_2 ($c = 370 \text{ m.s}^{-1}$) et de la surface totale d'aérosol (S) [Afif, 2008]:

$$\left(\frac{d[HONO]}{dt} \right)_{aerosols} = 0,25.v_a.c.S.[NO_2] \quad (5.5)$$

En considérant ces réactions de formation d'HONO supplémentaire, on obtient ainsi un terme de production de radicaux P_{R2} différents de P_{R1} :

$$P_{R2} = P_{R1} + 0.03[NO_2] \frac{v_{NO2}}{h} + 0.25v_a c S [NO_2] + \frac{0.008 * E_{NOx}}{h} \quad (5.6)$$

Cependant, les processus ajoutés dans ce nouveau terme de production d'HONO sont moins bien établis que la réaction de formation homogène d'HONO, considérée seule dans le terme P_{R1} . Une incertitude plus grande, ou du moins un degré de fiabilité moindre, est donc associée au terme P_{R2} .

Enfin, l'approximation de l'état quasi stationnaire (PSS) consiste à considérer que le taux de production de l'espèce considérée est en équilibre avec le taux de pertes de cette espèce. Ainsi, il est possible de calculer des concentrations d'HONO à l'état quasi stationnaire, en considérant les taux de production P_{R1} et P_{R2} , selon les équations suivantes :

$$[HONO]_{PSS1} = \frac{k_{OH+NO}[OH][NO]}{k_{OH+HONO}[OH] + J_{HONO} + \frac{v_{HONO}}{h}} \quad (5.7)$$

$$[HONO]_{PSS2} = \frac{k_{OH+NO}[OH][NO] + 0.03[NO_2] \frac{v_{NO2}}{h} + 0.25v_a c S [NO_2] + \frac{0.008 * E_{NOx}}{h}}{k_{OH+HONO}[OH] + J_{HONO} + \frac{v_{HONO}}{h}} \quad (5.8)$$

Ces calculs ne sont réalisés que si l'ensemble des paramètres compris dans les équations ((5.7) et (5.8)) sont mesurés. Avec ces restrictions, les concentrations d'HONO ont pu être calculées par le PSS pour 11 jours de la campagne MEGAPOLI été, 20 jours de la campagne MEGAPOLI hiver et 9 jours de la campagne CalNex.

Dans le cas d'une sous-estimation du calcul par rapport à la mesure, ce qui est notamment observé dans plusieurs études (cf. chapitre 1), cela signifie que soit les sources sont sous-estimées, soit les puits sont surestimés. Or les puits d'HONO sont bien établis et sont largement dominés en journée par la photolyse. Ils sont donc difficilement minimisables. Partant du postulat que les sources paramétrées dans le calcul sont bien connues, il est donc probable qu'une source additionnelle d'HONO n'est pas prise en compte dans le calcul. Dans ce cas là, il est nécessaire d'ajouter un terme source dans l'équation de production :

$$P_{R3} = P_{R2} + S_{\text{inconnue}} \quad (5.9)$$

Il est alors possible de calculer ce terme source à partir de la différence entre les concentrations d'HONO mesurées et calculées par le PSS et des termes de pertes d'HONO:

$$S_{\text{inconnue}} = ([\text{HONO}]_{\text{mesurées}} - [\text{HONO}]_{\text{PSS2}}) \times (k_{\text{HONO}+\text{OH}}[\text{OH}] + J_{\text{HONO}} + \frac{V_{\text{HONO}}}{h}) \quad (5.10)$$

5.2 Cas de la campagne MEGAPOLI été au SIRTÀ

Au cours de la campagne MEGAPOLI été, l'analyse du bilan radicalaire a illustré la photolyse de l'acide nitreux comme étant la source majoritaire de radicaux sur une base journalière, avec une contribution de l'ordre de 35% à la production totale de radicaux. L'acide nitreux est donc une espèce clé de la chimie atmosphérique se déroulant dans l'environnement de Palaiseau au cours de cette campagne. Une étude plus approfondie de la chimie de ce composé était donc souhaitable. Pour ce faire, nous disposons de la mesure de l'acide nitreux au cours de cette campagne grâce à un instrument développé au laboratoire : l'instrument NitroMAC (cf. chapitre 2), ainsi que la mesure d'un grand nombre d'autres composés et paramètres. Il a donc été possible de comparer les concentrations d'HONO calculées par le PSS avec les concentrations d'HONO mesurées dans le but de déterminer si les connaissances actuelles en ce qui concerne les sources et les puits de l'acide nitreux étaient suffisantes pour reproduire la mesure. Dans le cas contraire, cela permet de tester la pertinence de divers processus proposés dans la littérature.

5.2.1 Comparaisons entre concentrations d'HONO mesurées et calculées par le PSS

Pour étudier la chimie de l'acide nitreux se déroulant dans l'environnement suburbain de Palaiseau, une comparaison des concentrations d'HONO mesurées et calculées par les deux équations du PSS ((5. 7) et (5. 8)) a été réalisée et est présentée en Figure 5.1 pour l'ensemble de la campagne.

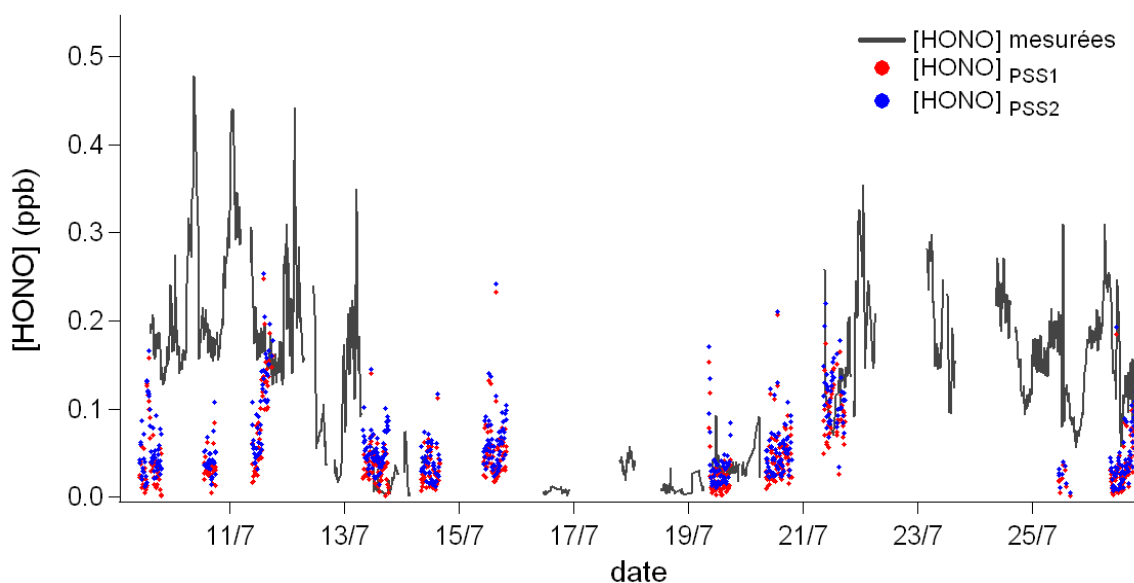


Figure 5.1 : Comparaison entre les concentrations d'HONO mesurées (trait plein noir) et calculées par deux équations PSS incluant la formation hétérogène et l'émission directe (PSS₂ : points bleus) ou non (PSS₁ : points rouges) pour la campagne MEGAPOLI été.

Cette comparaison présente un accord assez satisfaisant certains jours. C'est notamment le cas pour les 13, 19 et 21 Juillet. En revanche, les concentrations d'HONO calculées sous-estiment assez largement les concentrations mesurées pour les autres jours de la campagne. Notamment les 09, 10, 11, 25 et 26 Juillet. Ces sous-estimations sont observées lorsque de plus fortes concentrations d'HONO sont mesurées en journée. Ceci illustre la probable existence d'une source additionnelle d'HONO indispensable pour expliquer les concentrations élevées d'HONO mesurées en journée durant la campagne MEGAPOLI été au SIRTa (100-200ppt). Ceci a également été observé au cours d'autres campagnes de terrain [Kleffmann, 2007].

Les profils journaliers de ces concentrations mesurées et calculées par les deux équations du PSS sont également présentés en Figure 5.2.

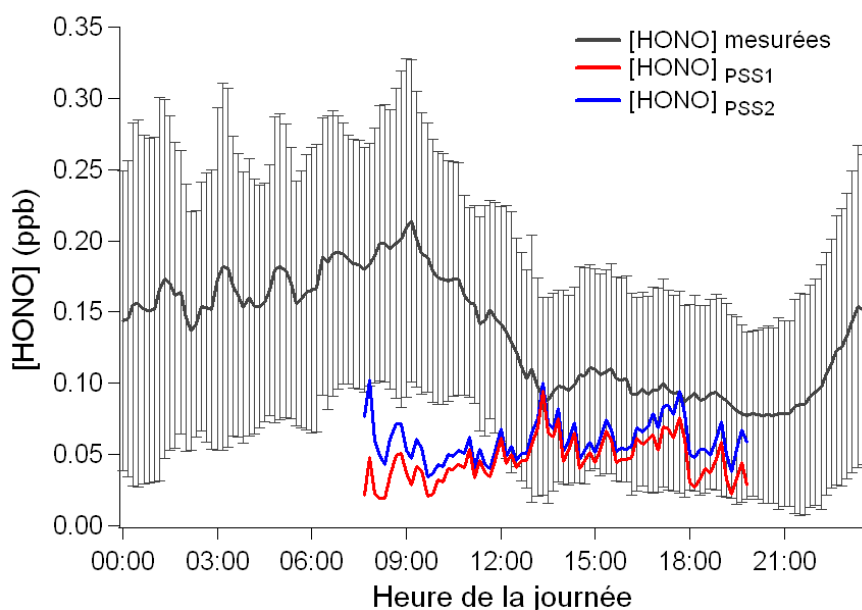


Figure 5.2 : Profil journalier moyen des concentrations d'HONO mesurées (trait plein noir), calculées par deux équations PSS incluant (PSS₂ : trait plein bleu) ou non (PSS₁ : trait plein rouge) la formation hétérogène et l'émission directe d'HONO. Les barres d'incertitudes pour les concentrations d'HONO mesurées représentent l'écart type des mesures d'HONO pour l'ensemble de la campagne MEGAPOLI été.

La comparaison des profils journaliers moyens des concentrations d'HONO mesurées et calculées conduisent à la conclusion que le calcul de ces concentrations par le PSS sous-estime assez nettement les concentrations mesurées. On remarque également que l'ajout dans le calcul du PSS des réactions de formation hétérogènes d'HONO ainsi que des émissions directes de celui-ci par les processus de combustion (majoritairement le trafic routier), conduit à une légère augmentation des concentrations calculées d'HONO. Cette augmentation ne permet, en revanche, pas de réconcilier les concentrations calculées avec les concentrations mesurées. Si l'on observe les profils journaliers moyens des concentrations calculées d'HONO, on remarque que cette augmentation est très faible, voire négligeable, en milieu de journée. En revanche, elle est plus marquée le matin et le soir. Ceci s'explique par à la fois des émissions plus intenses le matin et le soir en raison des pics de trafic automobile, mais aussi par une hauteur de couche limite plus faible le matin et le soir (cf. Figure 1.2). Cette hauteur de couche limite plus faible le matin et le soir entraîne une plus forte formation

d'HONO à la fois par les émissions directes et par les réactions de conversion hétérogènes de NO_2 à la surface du sol. En effet, les termes compris dans le calcul d' $[\text{OH}]_{\text{PSS2}}$ pour ces deux processus de formation sont inversement proportionnels à la hauteur de couche limite (cf. (5. 8)).

Cette sous estimation du calcul par rapport à la mesure indique que les processus de formation pris en compte dans le calcul PSS des concentrations d'HONO ne sont pas suffisants pour expliquer les concentrations d'HONO mesurées. Un ou plusieurs autres processus de formation d'HONO représentent donc une source de ce composé durant la campagne MEGAPOLI été sur le site du SIRTa. Cette source additionnelle aussi appelée source inconnue peut être calculée par l'équation (5. 10).

5.2.2 Etude de la source additionnelle d'HONO

La source inconnue d'acide nitreux permettant d'expliquer les concentrations mesurées d'HONO au cours de la campagne MEGAPOLI été au SIRTa a donc été calculée. Le profil journalier moyen de cette source est présenté en Figure 5.3. Ce calcul a été réalisé afin de déterminer les paramètres liés à ce terme source additionnel dans le but d'identifier des processus éventuellement responsables de cette source inconnue d'HONO.

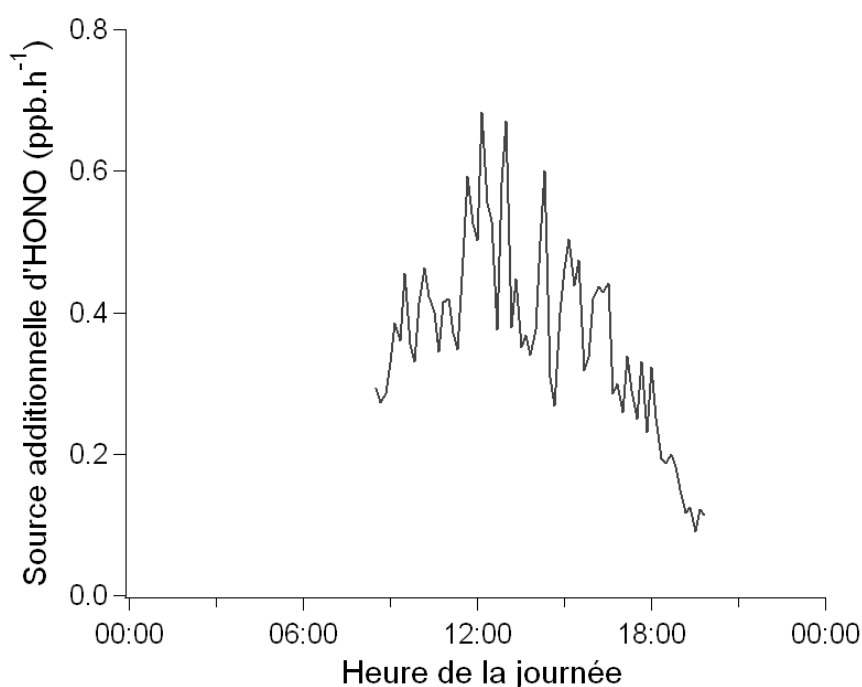


Figure 5.3 : profil journalier moyen de la source additionnelle d'HONO calculée d'après l'équation (5. 10) au cours de la campagne MEGAPOLI été au SIRTa (heure locale).

Cette source additionnelle d'HONO présente un profil moyen en cloche avec un maximum vers 12h d'environ 0,7 ppb.h⁻¹. Cette source additionnelle d'HONO est comparable à la source inconnue d'HONO observée durant une campagne en Allemagne qui s'est déroulée près de Jülich également dans un environnement suburbain [Kleffmann et al., 2005]. En effet, Kleffmann et al (2005) avaient observé une source inattendue d'HONO d'environ 0,5 ppb.h⁻¹ au cours de la campagne ECHO. En revanche, la source additionnelle calculée durant la campagne MEGAPOLI été est bien supérieure à celle observée par Zhou et al. (2002) dans un environnement rural dans l'état de New York avec une source inconnue d'HONO d'environ 0,22 ppb.h⁻¹ ; et bien inférieure à celle observée par Elshorbany et al. (2009) dans le centre ville urbain de Santiago du Chili avec une source additionnelle d'HONO d'environ 1,7 ppb.h⁻¹. Il semble donc que d'après ces observations, le niveau de la source additionnelle d'HONO soit dépendant du milieu.

Afin d'identifier les processus responsables de cette source additionnelle d'HONO, un certain nombre de corrélations ont été réalisées entre cette source et plusieurs paramètres. Ces corrélations ont été réalisées car elles confrontent la source additionnelle d'HONO avec des paramètres impliqués dans des processus de formation d'HONO proposés dans la littérature et susceptibles d'expliquer les sources inconnues observées d'HONO (cf. chapitre 1). Ces processus sont, entre autres :

- la réaction homogène du radical hydroperoxy (HO₂) avec NO₂ (R1.32) (NO₂+HO₂→HONO+O₂) [Stockwell and Calvert, 1983]
- la dismutation de NO₂ sur une surface humide (R1.33) (2 NO₂ + H₂O → HONO + HNO₃) [Finlayson-Pitts et al., 2003]
- la réduction hétérogène de NO₂ à la surface de suies (R1.34) (NO₂ + red_{ads} → HONO + Ox_{ads}) [Amman et al., 1998]
- les réactions hétérogènes de NO avec NO₂ ou bien de l'acide nitrique avec NO (R1.35 et R1.36) (NO + NO₂ + H₂O → 2 HONO) et (HNO₃ + NO → HONO + NO₂) [Calvert et al., 1994 ; Saliba et al., 2000]
- les réactions de réduction de NO₂ sur des surfaces organiques telles que les acides humiques [Stemmler et al., 2006] ou les composés aromatiques [George et al., 2005] (cf. Figure 1.20).

Ainsi, sont présentées en Figure 5.4 les corrélations entre la source inconnue calculée et :

- les concentrations de NO₂
- les concentrations de NO

- l'auto-produit des concentrations de NO_2 ($[\text{NO}_2]^2$)
- le produit des concentrations de NO et NO_2 ($[\text{NO}] * [\text{NO}_2]$)
- les concentrations massiques de suies (mesurées par un aethalomètre opéré par le LSCE sur le site du SIRTa) (BC)
- et le produit des concentrations de suies et de NO_2 ($\text{BC} * [\text{NO}_2]$)

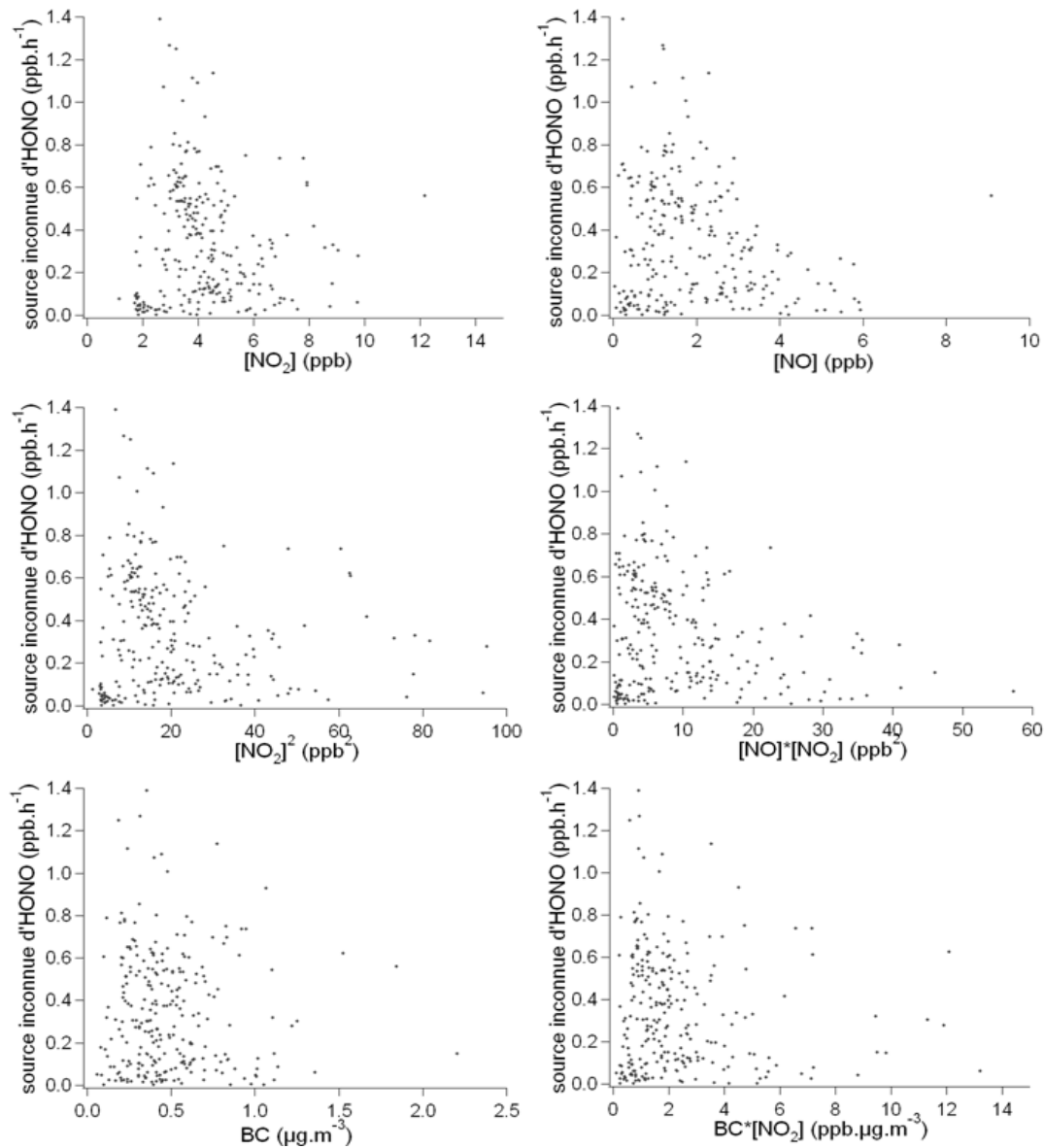


Figure 5.4 : Corrélations entre la source inconnue d'HONO et $[\text{NO}_2]$, $[\text{NO}]$, $[\text{NO}_2]^2$, $[\text{NO}] * [\text{NO}_2]$, les concentrations de suies (BC) et $\text{BC} * [\text{NO}_2]$ pour la campagne MEGAPOLI été au SIRTa.

Les différentes corrélations de la Figure 5.4 ne présentent pas de relation claire entre la source additionnelle d'HONO et les différents paramètres sélectionnés. Ceci semble exclure les

différents processus mentionnés ci-dessus comme source potentielle d'HONO au cours de la campagne MEGAPOLI été au SIRTa.

Les corrélations entre la source additionnelle d'HONO et la fréquence de photolyse de NO₂ ainsi qu'entre cette source et le produit de la fréquence de photolyse de NO₂ avec l'humidité du sol mesurée à 5cm de profondeur sont présentées en Figure 5.5.

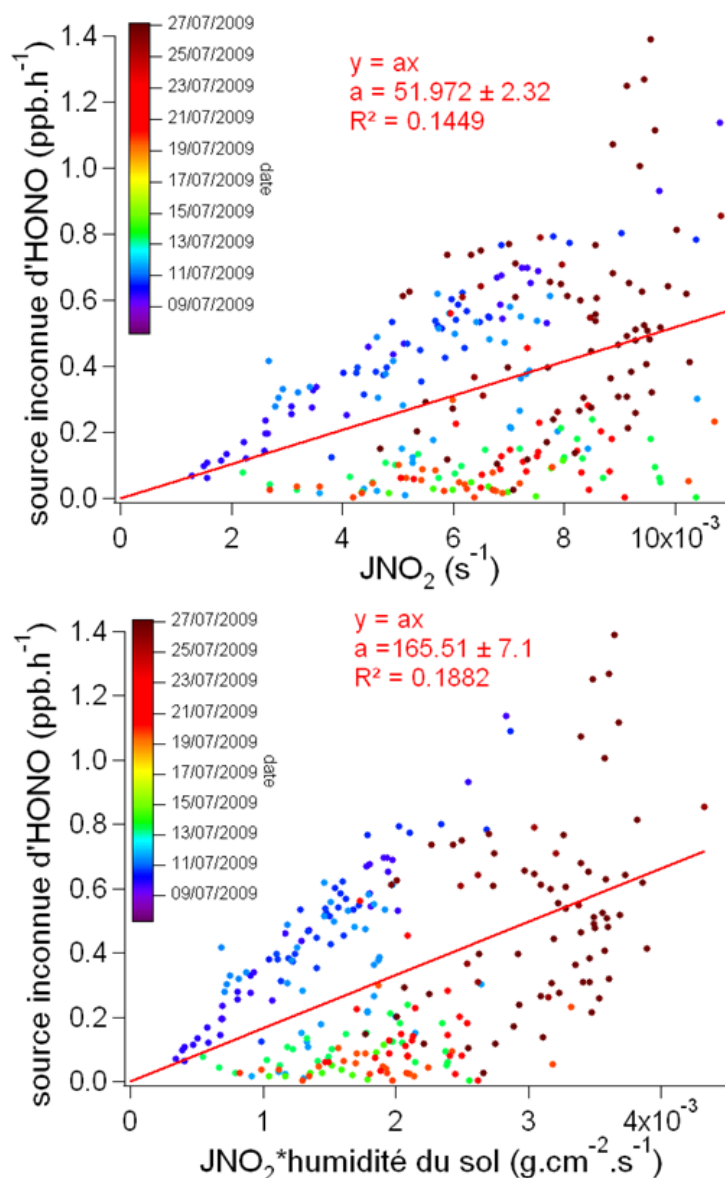


Figure 5.5 : Corrélations entre la source inconnue d'HONO et J(NO₂) et le produit de J(NO₂) et de l'humidité du sol à 5cm de profondeur pour la campagne MEGAPOLI été au SIRTa.

Les points ont été colorés en fonction des dates.

Au contraire des corrélations présentées en Figure 5.4, les graphiques de la Figure 5.5 présentent une corrélation assez nette entre la source additionnelle d'acide nitreux et les

fréquences de photolyse de NO_2 et entre cette même source et le produit de la fréquence de photolyse de NO_2 avec l'humidité du sol mesurée à 5cm de profondeur bien que les coefficients R^2 de ces deux corrélations soient assez faibles : 0,145 pour la première et 0,188 pour la deuxième. De plus, la corrélation est légèrement améliorée lorsque l'on multiplie les fréquences de photolyse par l'humidité du sol. Ceci tend à indiquer que le processus impliqué dans la production additionnelle d'HONO au SIRTa durant l'été serait à la fois photolytique, se déroulant de manière hétérogène à la surface du sol, et dépendant de la quantité en eau contenue dans le sol. Il semble toutefois qu'un paramètre est manquant pour obtenir une corrélation complètement satisfaisante. Les points se regroupent par couleurs (par dates). Il semble donc que ce paramètre doit être peu variable à l'échelle de la journée mais différent d'un jour à l'autre.

Parmi les processus proposés dans la littérature pouvant répondre à ces critères, plusieurs sources potentielles d'HONO sont envisageables :

- La photolyse d'acide nitrique adsorbé sur le sol selon les réactions (R1.37 à R1.39). En effet, cette réaction est une source photolytique d'HONO et elle se déroule de manière hétérogène au niveau du sol (cf. Figure 1.18). De plus, cette source fait intervenir des molécules d'eau présentes dans le sol (R1.39) et est donc dépendante de la quantité d'eau contenue dans le sol [Zhou et al., 2001 ; Zhou et al., 2002].
- La formation d'HONO à partir des nitrites contenus dans le sol [Su et al., 2011]. La formation de ces nitrites, conduisant à la production d'acide nitreux gazeux, se fait à partir de processus biologiques de nitrifications et de dénitrifications. La vitesse de production d'HONO à partir de ce processus dépend de plusieurs paramètres dont la quantité d'eau contenue dans le sol et la température du sol [Su et al., 2011]. Cette source n'est pas à proprement parlée une source photolytique, mais elle présente un profil journalier similaire de part sa dépendance à la température du sol. La source inconnue d'HONO ne semble toutefois pas corrélée avec la température du sol (non montré), ce qui semble exclure ce processus comme source potentielle d'HONO durant cette campagne.
- La photolyse d'ortho-nitrophénols [Bejan et al., 2006] (cf. section 1.6.1.4). Cette source est photolytique. En revanche, celle-ci ne peut expliquer la dépendance de la source additionnelle observée durant MEGAPOLI été à l'humidité du sol. De plus, Bejan et al. (2006) ont estimé une production d'HONO à partir de cette source de

100 ppt.h⁻¹ à midi. Ainsi, cette source ne peut à elle seule expliquer la source inconnue d'HONO observée durant la campagne MEGAPOLI été sur le site du SIRTa.

L'absence de mesure des concentrations d'acide nitrique gazeux ou adsorbé sur le sol, des concentrations de nitrites dans le sol, de pH du sol ou bien d'ortho-nitrophenols gazeux ne nous permet pas de valider ou d'invalider une de ces sources comme source potentielle d'HONO durant cette campagne.

5.2.3 Conclusion sur le cas de la campagne MEGAPOLI été sur le site du SIRTa

Les concentrations d'acide nitreux ont été mesurées au cours de la campagne MEGAPOLI été à l'aide d'un instrument développé au laboratoire (NitroMAC). Les niveaux d'HONO au cours de la campagne étaient variables pouvant atteindre 500 ppt le matin et des concentrations comprises entre quelques dizaines de ppt et 200 ppt en journée. Ainsi, des concentrations élevées d'HONO (100-200 ppt) ont été mesurées de jour durant certaines journées.

La comparaison entre les concentrations d'HONO mesurées et calculées par le PSS présente une sous-estimation du calcul par rapport à la mesure la plupart du temps, exception faite de certains jours où les concentrations mesurées d'HONO sont de l'ordre de la dizaine de ppt. Ainsi, les réactions de formation d'HONO connues permettent de reproduire les concentrations d'HONO mesurées de l'ordre de la dizaine de ppt alors qu'elles ne permettent pas d'expliquer les concentrations élevées observées certains jours de la campagne. Ceci indique qu'un ou plusieurs processus inconnus sont responsables de la formation d'HONO en journée et certains jours dans l'environnement du SIRTa. Le calcul d'un terme source additionnel à partir de la différence entre le calcul et la mesure a donc été réalisé.

Cette source inconnue présente un profil journalier en forme de cloche avec un maximum vers 12h d'environ 0,7 ppb.h⁻¹ en moyenne. Ceci est en bon accord avec une autre source additionnelle observée en milieu suburbain en Allemagne par Kleffmann et al. (2005). En revanche, elle semble plus importante qu'en milieu rural [Zhou et al., 2002] et plus faible qu'en milieu urbain [Elshorbany et al., 2009] indiquant que cette source additionnelle d'HONO est dépendante de l'environnement.

Cette source a ensuite été confrontée à divers paramètres, ce qui a permis d'écarter plusieurs processus de formation d'HONO proposés dans la littérature. En revanche, cette source est corrélée aux fréquences de photolyse de NO_2 et au produit des JNO_2 avec l'humidité du sol. Ceci indique que cette source est photolytique et se déroule de manière hétérogène au niveau d'un sol humide. Plusieurs processus proposés dans la littérature ont été identifiés comme cibles potentielles pour la source inconnue d'HONO observée durant la campagne MEGAPOLI été. C'est le cas de la photolyse de l'acide nitrique déposé sur le sol, de la conversion des nitrites du sol en HONO, bien qu'aucune corrélation n'ait été trouvée entre la source additionnelle que l'on obtient et la température du sol, et de la photolyse des ortho-nitrophenols qui ne peut à elle seule expliquer les niveaux d'HONO rencontrés. Le processus le plus plausible pour expliquer cette source additionnelle d'HONO est donc la photolyse de l'acide nitrique déposé au niveau du sol pour l'environnement du SIRTa durant MEGAPOLI été.

5.3 Cas de la campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa

De manière encore plus marquée que pour la campagne été, l'analyse du bilan radicalaire effectuée pour la campagne MEGAPOLI hiver a illustré la photolyse de l'acide nitreux comme source majoritaire de radicaux avec une contribution à la production totale de radicaux de l'ordre de 50% en moyenne. Cette forte contribution s'explique par de fortes concentrations d'HONO au cours de cette campagne (600 ppt en moyenne en journée) alliées à de faibles concentrations d'ozone. Ceci indique une fois encore le rôle très important de l'acide nitreux dans la chimie atmosphérique en tant qu'initiateur des processus d'oxydation, notamment durant l'hiver.

Une étude plus approfondie de la chimie de ce composé au cours de cette campagne est donc là aussi souhaitable, d'autant que les conditions étaient très différentes de la campagne été avec des températures très froides et des épisodes neigeux. Pour mener à bien cette étude, nous disposons de la mesure d'acide nitreux réalisée par l'instrument NitroMAC, comme pour la campagne MEGAPOLI été. De plus, un grand nombre de paramètres et d'espèces était mesuré de manière concomitante à la mesure d'HONO. En revanche, nous ne disposons pas de mesure du radical OH au cours de cette campagne. Ceci est problématique compte tenu du fait que les concentrations d'OH sont nécessaires au calcul des concentrations d'HONO par le PSS (cf. (5. 7), (5. 8)). Pour pallier ce manque, nous avons utilisé les concentrations d'OH

modélisées par la version 5day spin up du modèle 0D contenant le MCM et contraint avec l'ensemble des mesures, tel que présenté dans le chapitre 4. L'utilisation des concentrations d'OH modélisées par cette version du modèle a été motivée par le bon accord obtenu entre les résultats de ce modèle et la mesure durant la campagne MEGAPOLI été et durant la campagne CalNex (cf. chapitre 4). Afin de vérifier si l'utilisation des concentrations d'OH modélisées pouvait engendrer d'importantes erreurs durant la campagne MEGAPOLI hiver, l'évolution du rapport entre les concentrations d'OH modélisées et mesurées en fonction des fréquences de photolyse de $J(\text{NO}_2)$ durant la campagne MEGAPOLI été est présenté en Figure 5.6.

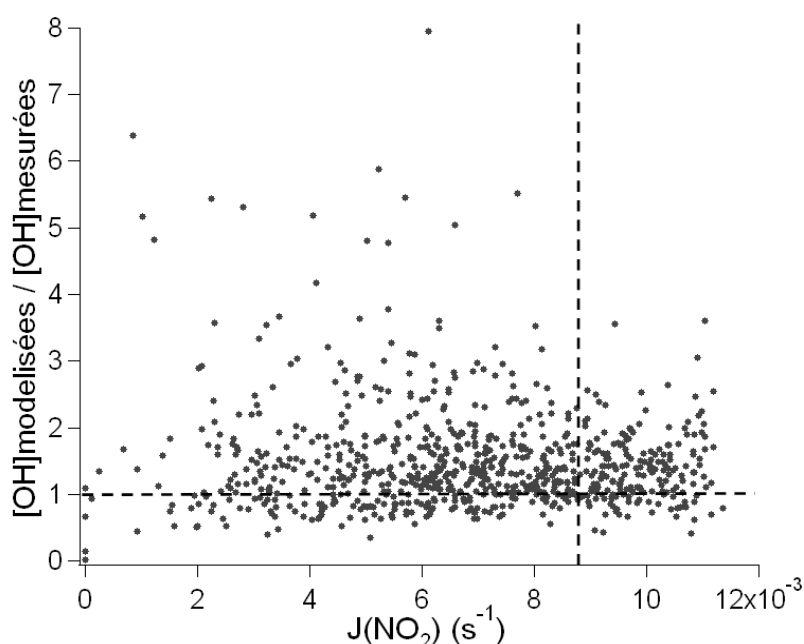


Figure 5.6 : Evolution du rapport entre concentrations d'OH modélisées et mesurées en fonction des fréquences de photolyse de $J(\text{NO}_2)$ durant la campagne MEGAPOLI été. La ligne pointillée horizontale représente un rapport de 1. La ligne pointillée verticale représente les valeurs maximum de $J(\text{NO}_2)$ rencontrées pendant la campagne MEGAPOLI hiver.

En effet, au cours de la campagne MEGAPOLI hiver, les fréquences de photolyse étaient plus faibles que lors de la campagne été. Il est donc important de vérifier qu'un biais entre le modèle et la mesure n'est pas observé pour des fréquences de photolyse plus faible. La ligne pointillée verticale représente les fréquences de photolyses de NO_2 maximales rencontrées durant la campagne MEGAPOLI hiver. Les fréquences de photolyses susceptibles d'être rencontrées durant la campagne MEGAPOLI hiver se trouvent donc à gauche de cette ligne.

Aucune relation claire entre la divergence du modèle par rapport à la mesure et les $J(\text{NO}_2)$ n'est observée. On peut donc supposer qu'aucune erreur majeure ne sera engendrée par l'utilisation des concentrations modélisées d'OH dans cette étude pour la campagne MEGAPOLI hiver.

5.3.1 Comparaisons entre concentrations d'HONO mesurées et calculées par le PSS

Pour étudier la chimie de l'acide nitreux se déroulant dans l'environnement suburbain de Palaiseau durant cette campagne, une comparaison des concentrations d'HONO mesurées et calculées par les deux équations du PSS ((5. 7) et (5. 8)) a été réalisée et est présentée en Figure 5.7 pour l'ensemble de la campagne.

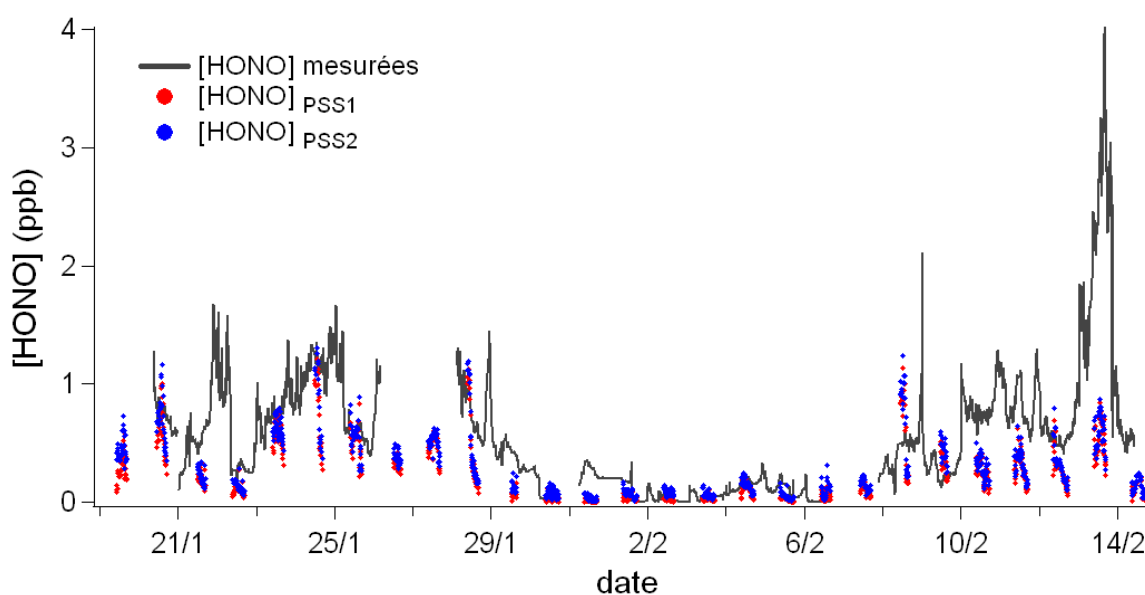


Figure 5.7 : Comparaison entre les concentrations d'HONO mesurées (trait plein noir) et calculées par deux équations PSS incluant (PSS₂ : points bleus) ou non (PSS₁ : points rouges) la formation hétérogène et l'émission directe d'HONO pour la campagne MEGAPOLI hiver.

Certains jours connaissent un assez bon accord entre les concentrations d'HONO calculées par PSS et mesurées. C'est notamment le cas les jours où les concentrations journalières mesurées d'HONO sont les plus faibles (entre 50 et 200 ppt) : par exemple les 2, 3, 4 et 6 Février. De manière plus étonnante, certains jours où les concentrations journalières d'HONO mesurées sont plus importantes (entre 500 et 600 ppt) connaissent également un bon accord

entre le calcul et la mesure. C'est notamment le cas les 23, 24 et 25 janvier en milieu de journée. En revanche, les concentrations calculées d'HONO sous-estiment les concentrations mesurées d'HONO le reste de la campagne. C'est notamment le cas pour les 21, 22 et 29 Janvier et les 5, 10, 11, 12, 13 et 14 Février. Les concentrations calculées d'HONO sous-estiment même très fortement les concentrations mesurées d'HONO le 13 Février et ce de manière bien plus marquée que pour les autres jours de la campagne.

Les profils journaliers de ces concentrations mesurées et calculées par les deux équations du PSS sont également présentés en Figure 5.8.

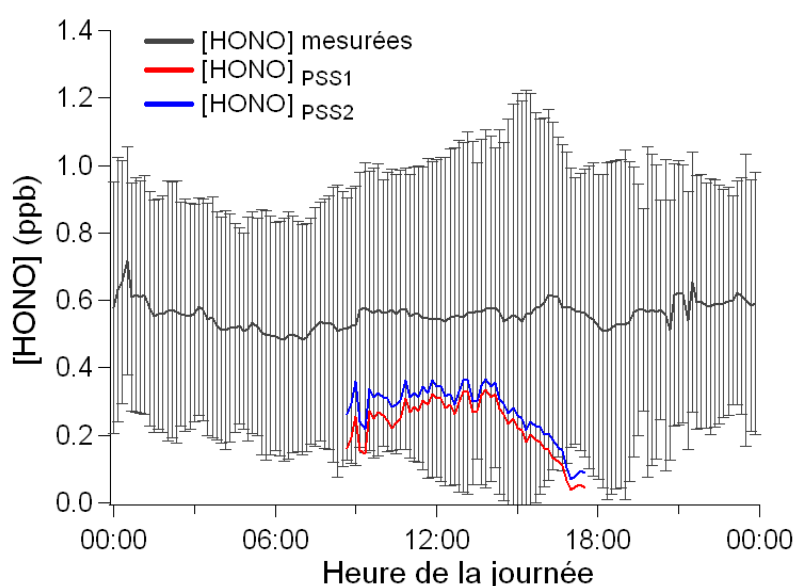


Figure 5.8 : Profils journaliers moyens des concentrations d'HONO mesurées (trait plein noir), calculées par deux équations PSS incluant (PSS₂ : trait plein bleu) ou non (PSS₁ : trait plein rouge) la formation hétérogène et l'émission directe d'HONO. Les barres d'incertitudes pour les concentrations d'HONO mesurées représentent l'écart type des mesures d'HONO pour l'ensemble de la campagne MEGAPOLI hiver.

La comparaison menée entre les profils des concentrations calculées et mesurées d'HONO illustrent la sous-estimation en moyenne du calcul par rapport à la mesure. De plus, les deux profils de concentrations calculées d'HONO utilisant les deux équations du PSS sont très proches. Ceci illustre la faible contribution des émissions directes et des réactions hétérogènes considérées dans le calcul du PSS₂ à la production d'HONO.

Cette sous-estimation du calcul par rapport à la mesure en moyenne indique que les processus de formation pris en compte dans le calcul PSS des concentrations d'HONO ne sont pas

suffisants pour expliquer les concentrations d'HONO mesurées durant cette campagne. Un ou plusieurs autres processus de formation d'HONO représentent donc, là encore, une source de ce composé certains jours de la campagne MEGAPOLI hiver sur le site du SIRTa. Il est alors possible de calculer cette source additionnelle à partir de l'équation (5. 10) comme il a été fait pour la campagne MEGAPOLI été.

5.3.2 Etude de la source additionnelle d'HONO

Le calcul de la source inconnue d'HONO a donc été réalisé pour la campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa à partir de la différence entre les concentrations d'HONO calculées par l'équation PSS₂ et les concentrations mesurées d'HONO (cf. équation (5. 10)). Ce calcul représente donc la source nécessaire pour réconcilier les concentrations calculées et mesurées d'HONO. Le profil journalier moyen de cette source est présenté en Figure 5.9.

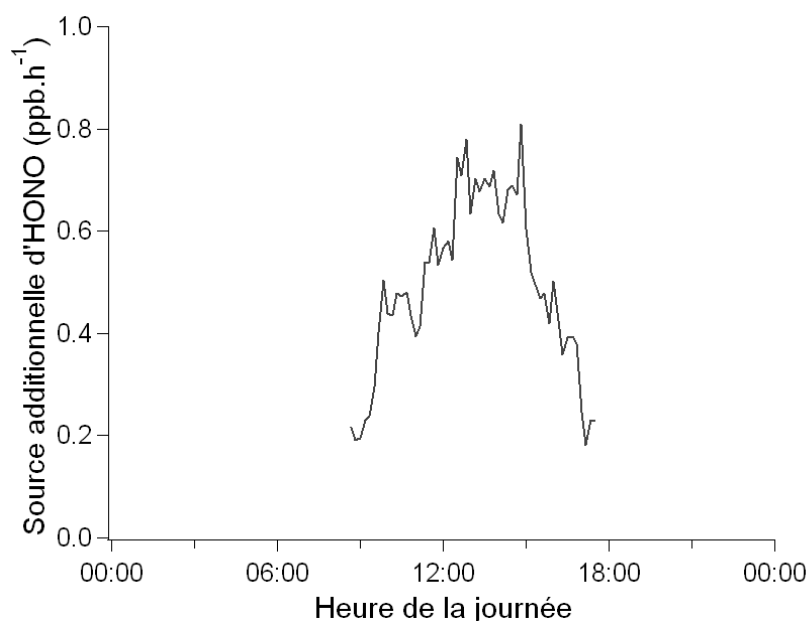


Figure 5.9 : Profil journalier moyen de la source additionnelle d'HONO calculée d'après l'équation (5. 10) au cours de la campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa.

Cette source additionnelle d'HONO présente un profil moyen en cloche avec un maximum entre 12h et 14h aux alentours de 0,8 ppb.h⁻¹. Cette source additionnelle d'HONO est comparable à la source inconnue d'HONO observée durant la campagne MEGAPOLI été qui connaissait un maximum d'environ 0,7 ppb.h⁻¹. Ceci confirme ainsi que la source additionnelle d'HONO est dépendante de l'environnement, voire du lieu de l'étude.

Afin d'identifier les processus responsables de cette source additionnelle d'HONO, un certain nombre de corrélations ont été réalisées entre cette source et les mêmes paramètres que pour le cas de la campagne MEGAPOLI été. Suivant la même méthodologie que pour l'été, nous avons investigué, en Figure 5.10, les corrélations entre cette source et :

- les concentrations de NO_2 ,
- les concentrations de NO ,
- l'auto-produit des concentrations de NO_2 ($[\text{NO}_2]^2$),
- le produit des concentrations de NO et NO_2 .

En l'absence de mesure de concentrations de suies durant la campagne hiver, les corrélations de la source inconnue avec ces concentrations et le produit de ces concentrations avec les concentrations de NO_2 n'ont pu être réalisées.

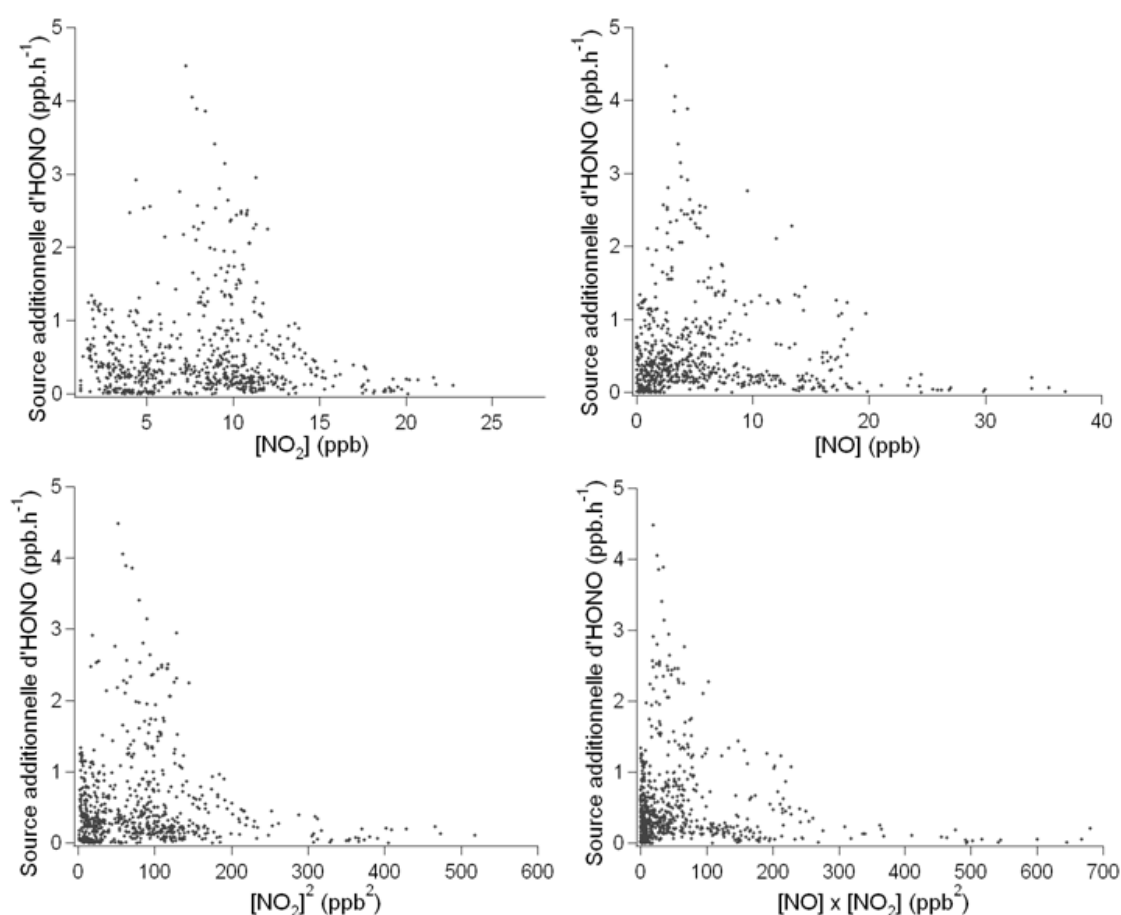


Figure 5.10 : Corrélations entre la source inconnue d'HONO et $[\text{NO}_2]$, $[\text{NO}]$, $[\text{NO}_2]^2$ et $[\text{NO}] \times [\text{NO}_2]$ pour la campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa.

Comme c'était le cas pour la campagne MEGAPOLI été, les différentes corrélations de la Figure 5.10 ne présentent pas de relation claire entre la source additionnelle d'HONO et les différents paramètres cités précédemment.

Ceci semble exclure, comme source potentielle d'HONO au cours de la campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa, les différents processus mentionnés dans la partie 5.2.2, tels que :

- la réaction homogène du radical hydroperoxyde (HO_2) avec NO_2 ,
- la dismutation de NO_2 sur une surface humide,
- les réactions hétérogènes de NO avec NO_2 ou bien de l'acide nitrique avec NO,
- ou encore les réactions de réduction de NO_2 sur des surfaces organiques telles que les acides humiques ou les composés aromatiques.

Bien qu'aucune corrélation n'ait pu être réalisée entre la source inconnue d'HONO et les concentrations de suies, la réduction du NO_2 en HONO à la surface des suies ne semble pas être une source potentielle d'HONO durant la campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa tant cette source est décorrélée des concentrations de NO_2 .

Les corrélations entre la source additionnelle d'HONO et la fréquence de photolyse de NO_2 ainsi qu'entre cette source et le produit de la fréquence de photolyse de NO_2 avec l'humidité du sol mesurée à 5cm de profondeur sont présentées en Figure 5.11.

De bonnes corrélations sont trouvées entre la source inconnue d'HONO et ces deux paramètres. On remarque, néanmoins, que les points sont regroupés par couleurs, i.e. par dates. Quelques points se détachent fortement du reste de la corrélation avec une pente de corrélation plus importante entre la source additionnelle d'HONO et $J(\text{NO}_2)$ ou le produit de la fréquence de photolyse de NO_2 avec l'humidité du sol. Ces points correspondent à la journée du 13 février où une différence plus importante entre le calcul et la mesure avait été observée (cf. partie 5.3.1). Un traitement de ces corrélations en séparant cette journée du reste de la campagne est donc souhaitable pour identifier le processus particulier se déroulant le 13 Février et pouvant expliquer une telle différence dans la source additionnelle d'HONO comparée aux autres jours de la campagne.

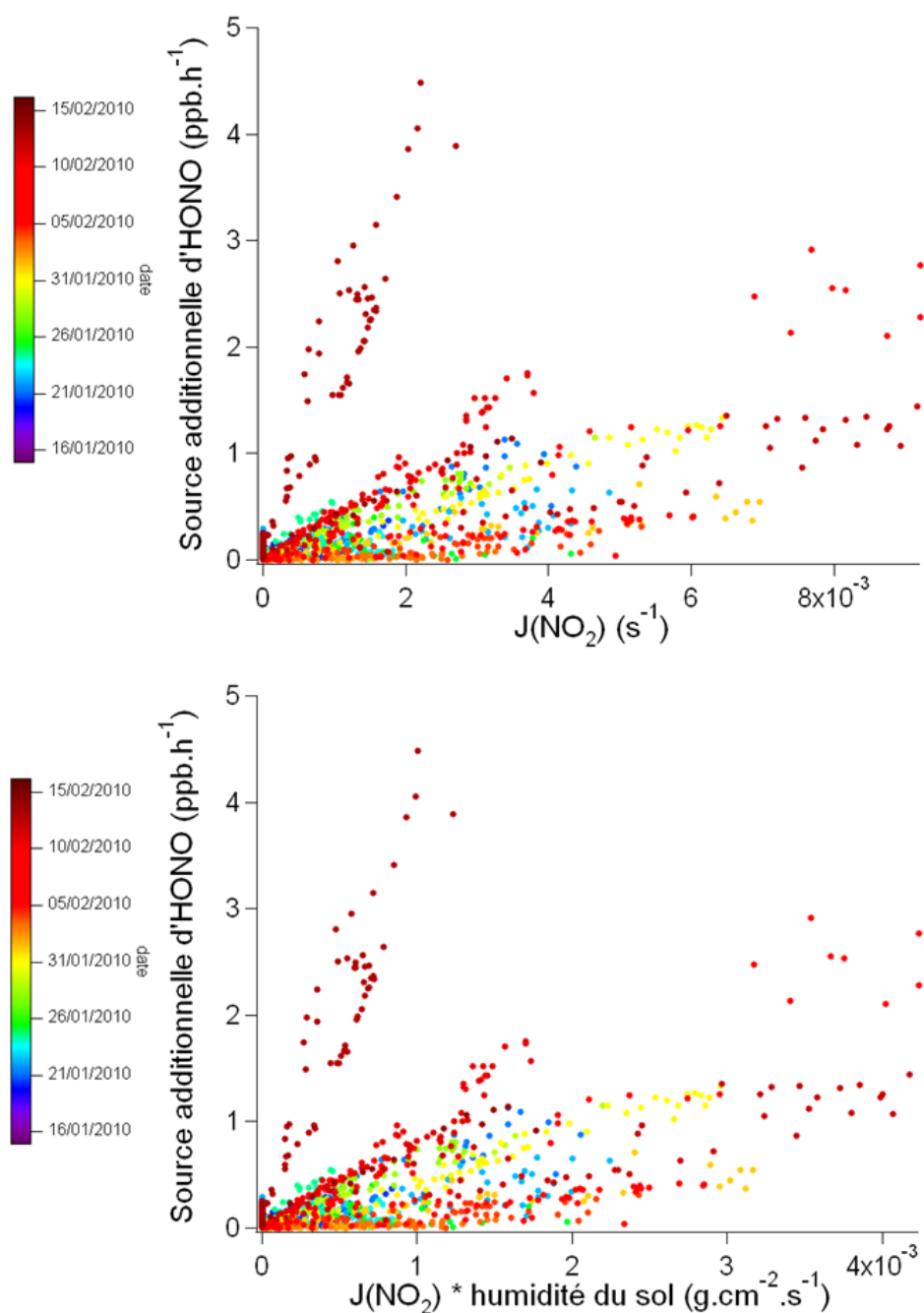


Figure 5.11 : Corrélations entre la source inconnue d'HONO et $J(\text{NO}_2)$ et le produit de $J(\text{NO}_2)$ et de l'humidité du sol à 5cm de profondeur pour la campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa.

Les points ont été coloriés en fonction des dates

Les corrélations entre la source additionnelle d'HONO et la fréquence de photolyse de NO_2 ainsi qu'entre cette source et le produit de la fréquence de photolyse de NO_2 avec l'humidité du sol mesurée à 5cm de profondeur à la fois pour l'ensemble de la campagne à l'exception du 13 Février 2010 (à gauche) et pour le seul 13 Février 2010 (à droite) sont présentées en Figure 5.12.

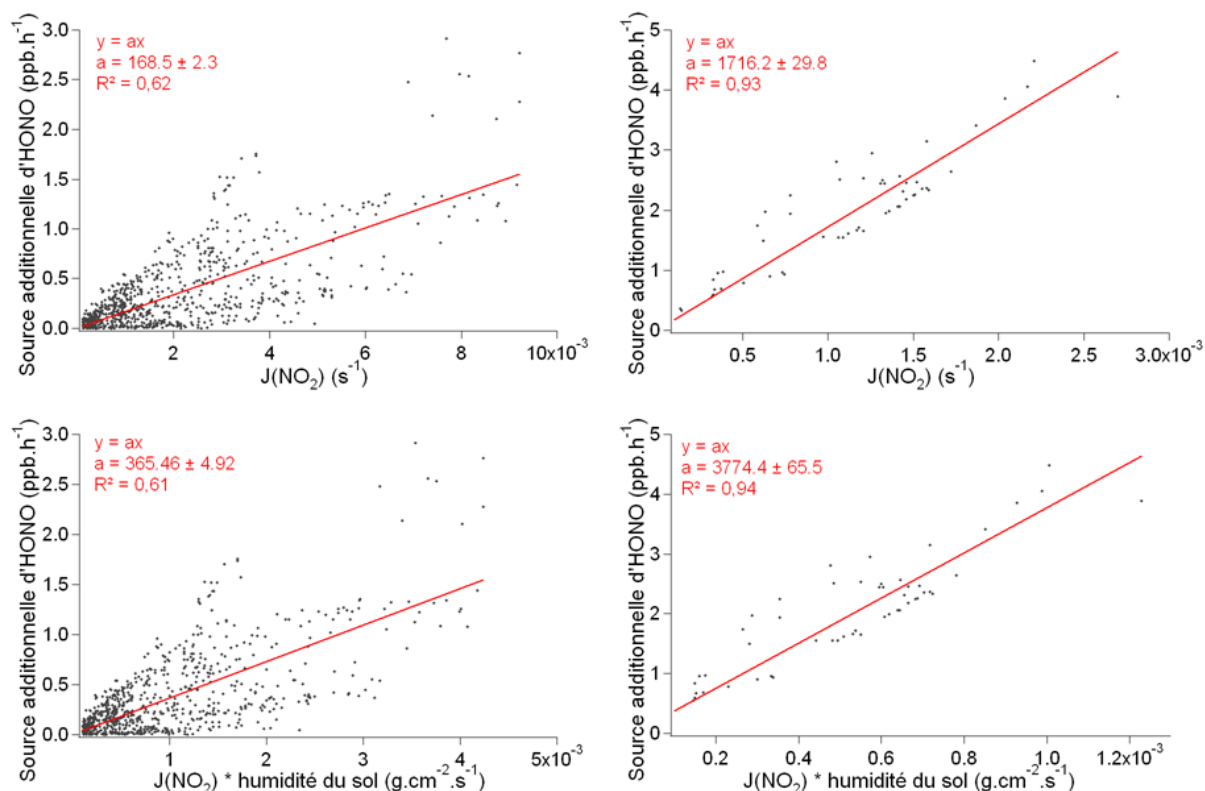


Figure 5.12 : Corrélations entre la source inconnue d'HONO et $J(\text{NO}_2)$ et le produit de $J(\text{NO}_2)$ et de l'humidité du sol à 5cm de profondeur pour l'ensemble de la campagne MEGAPOLI hiver exception faite du 13 Février 2010 à gauche et pour le 13 Février 2010 à droite.

Cette figure présente une bonne corrélation entre la source inconnue d'HONO calculée pour la campagne MEGAPOLI hiver et les fréquences de photolyses de NO_2 que ce soit pour l'ensemble des jours (sauf le 13 Février) ou pour le seul jour du 13 Février. Cependant, la pente observée pour cette corrélation pour le seul 13 Février est environ dix fois plus élevée que pour l'ensemble de la campagne exception faite de ce jour-là. Ceci dénote d'un processus particulier ce jour-là qui serait responsable d'une très forte production d'HONO malgré des valeurs de $J(\text{NO}_2)$ plus faible que les autres jours de la campagne.

En revanche, la Figure 5.12 ne présente pas une amélioration de la corrélation lorsque le terme d'humidité du sol est multiplié aux $J(\text{NO}_2)$ que ce soit aussi bien pour le 13 Février que pour l'ensemble de la campagne exception faite de ce jour-là, contrairement à la campagne MEGAPOLI été. Ceci ne signifie pas nécessairement que les processus impliqués dans la formation additionnelle d'HONO ne se déroulent pas au niveau du sol et ne nécessitent pas la présence d'eau dans la solution du sol. Ceci peut s'expliquer par les fortes valeurs d'humidité du sol mesurées durant l'hiver, plus élevées que celles mesurées durant la campagne été. En effet, durant la campagne hiver, l'humidité du sol mesurée est comprise entre 0,45 et

$0,48\text{g.cm}^{-2}$ alors qu'elle était comprise entre 0,2 et $0,42\text{g.cm}^{-2}$ durant la campagne été. Ainsi, les valeurs sont plus hautes durant la campagne hiver et ont, de plus, une faible variabilité, ce qui peut expliquer le faible impact de la multiplication de celles-ci aux fréquences de photolyse de NO_2 sur la corrélation avec la source additionnelle d'HONO.

Ainsi, les mêmes processus que proposés pour la campagne MEGAPOLI été semblent être des candidats potentiels comme source additionnelle d'HONO durant la campagne MEGAPOLI hiver. Ces processus étaient la photolyse de l'acide nitrique adsorbé sur le sol, la formation de l'acide nitreux à partir des nitrites contenus dans le sol et la photolyse des ortho nitro-phénols. Cependant, la production d'acide nitreux à partir des nitrites contenus dans le sol est dépendante de la température du sol et de son pH, et il est peu vraisemblable que cette source soit aussi forte, voire plus forte qu'en été alors que la température du sol est supposée plus froide en hiver qu'en été. Un autre processus susceptible de se dérouler certains jours de la campagne MEGAPOLI hiver est la formation d'acide nitreux à la surface du couvert neigeux. En effet, Zhou et al. (2001) ont proposé la photolyse des nitrates contenus dans la neige comme potentielle source d'HONO. Honrath et al. (2002) ont également observé une émission d'HONO par la neige, cette émission étant fortement corrélée à l'intensité lumineuse, ce qui d'après les auteurs confirmerait le fait que la photolyse des nitrates serait la cause de cette source d'HONO.

Les relevés météo indique des chûtes de neige durant la campagne, notamment le 9 et le 10 Février (cf. orly et villacoublay). Il est, de plus, possible d'identifier les jours où il a neigé en observant les données d'albédo mesurées sur le site du SIRTa. L'évolution jour par jour de l'albédo moyenné entre 10h et 15h est présentée en Figure 5.13. L'albédo journalier moyen est compris entre 0,1 et 0,25 entre le 17 Janvier et le 8 février, ce qui indique l'absence probable de neige pour ces jours. En revanche, une hausse significative de l'albédo se produit le 9 Février pour atteindre une valeur moyenne journalière maximale de 0,6 le 11 Février. Cette forte valeur d'albédo ne peut être expliquée que par la présence de neige sur le site du SIRTa. L'albédo décroît ensuite, ce qui indique une probable fonte de la neige recouvrant le sol sur le site du SIRTa. La baisse de l'albédo augmente même de manière importante entre le 13 Février et le 14 Février indiquant une fonte importante du couvert neigeux entre ces deux jours.

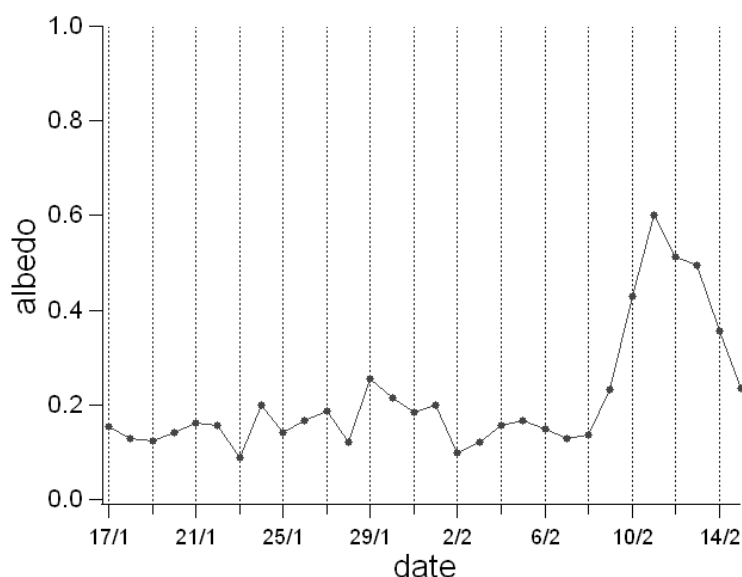


Figure 5.13 : Evolution de l'albédo moyen entre 10h et 15h durant la campagne MEGAPOLI hiver au SIRTa.

Ainsi la forte production d'HONO le 13 Février pourrait provenir d'une émission d'HONO par le couvert neigeux due à une photolyse de nitrates contenus dans la neige comme proposé par Zhou et al. (2001) sur la base d'observations de terrain et d'études en laboratoire. Le fait qu'une plus forte production d'HONO soit observée ce jour là peut relever de plusieurs hypothèses. Cela peut provenir d'une accumulation de nitrates dans la neige sur plusieurs jours et donc d'une augmentation de la production d'HONO par la photolyse de ceux-ci. D'après Shrestha et al. (1997), l'enrichissement des nitrates dans la neige peut provenir d'un piégeage de l'acide nitrique gazeux par la neige, ce qui peut provoquer une accumulation progressive des nitrates dans la neige en l'absence de nouvelles précipitations. La forte production d'HONO observée ce jour de la campagne peut également provenir d'une fonte des premiers centimètres de neige provoquant un relargage massif et rapide d'acide nitreux, celui-ci étant formé au sein de l'air interstitiel des premières couches de neige [Jacobi et Hilker, 2006].

5.3.3 Conclusion sur le cas de la campagne MEGAPOLI hiver sur le site du SIRTa

Les concentrations d'acide nitreux ont été mesurées au cours de la campagne MEGAPOLI hiver à l'aide du même instrument développé au laboratoire (NitroMAC) que pour la

campagne MEGAPOLI été. Les concentrations mesurées d'HONO sont plutôt élevées et peuvent atteindre plusieurs ppb certains jours. Par exemple, un maximum de 4 ppb est atteint le matin du 13 Février. Des concentrations élevées d'HONO ont également été mesurées durant la journée avec des concentrations pouvant dépasser le ppb. Un calcul des concentrations d'HONO, à partir de l'approximation de l'état quasi-stationnaire prenant en compte les réactions de formation avérées d'HONO, a ensuite été réalisé de la même manière que pour la campagne MEGAPOLI été. Toutefois l'absence de mesure des concentrations des radicaux OH nous a contraints à utiliser les résultats de simulations à partir du modèle 0D 5-day spin up présenté dans le chapitre 4.

La comparaison entre les concentrations d'HONO mesurées et calculées par le PSS présente une sous-estimation du calcul par rapport à la mesure la plupart du temps, exception faite de certains jours où les concentrations mesurées d'HONO sont plus faibles et comprises entre 50 et 200 ppt. Ainsi, les réactions de formation d'HONO connues permettent de reproduire les concentrations d'HONO dans ces gammes de concentrations l'hiver alors qu'elles ne permettent pas d'expliquer les concentrations plus fortes observées certains jours de la campagne. Ceci est particulièrement vrai le 13 Février où une sous-estimation plus importante que les autres jours est observée. Le calcul d'un terme source additionnel à partir de la différence entre le calcul et la mesure a donc été réalisé.

Cette source inconnue présente un profil journalier en forme de cloche avec un maximum rencontré entre 12h et 15h d'environ $0,8 \text{ ppb.h}^{-1}$ en moyenne. Ceci est similaire à ce qui avait été observé pour la campagne MEGAPOLI été où une source additionnelle journalière atteignant un maximum moyen de $0,7 \text{ ppb.h}^{-1}$ vers 12h avait été trouvé. Ceci confirme ainsi que l'intensité de la source additionnelle d'HONO est dépendante de l'environnement, voire du lieu de l'étude.

De la même manière que pour la campagne MEGAPOLI été, cette source calculée a été confrontée à de multiples paramètres afin d'identifier les processus responsables de cette production additionnelle d'HONO. Ainsi, une relation assez claire a été observée lorsque cette source a été confrontée aux fréquences de photolyse de NO_2 ainsi qu'au produit de ces fréquences de photolyse et de l'humidité du sol. Toutefois, certains points se distinguent des autres points avec une pente de corrélation qui semble plus importante. Ces points correspondent aux données du 13 Février 2010. Une distinction a donc été réalisée entre le 13 Février et les autres jours de la campagne.

Pour les autres jours de la campagne, une bonne corrélation est observée entre la source additionnelle d'HONO et les $\text{J}(\text{NO}_2)$, mais aucune amélioration du coefficient de corrélation

n'est observée lorsque l'on confronte cette source avec le produit de ces fréquences de photolyse et de l'humidité du sol. Ceci s'explique par la faible variabilité ainsi que les fortes valeurs d'humidité du sol mesurées durant cette campagne. Ainsi, la source additionnelle calculée pour ces jours là serait, comme lors de la campagne été, photolytique et se déroulerait à la surface du sol de manière hétérogène. Le candidat le plus plausible pour expliquer cette formation additionnelle d'HONO dans ces conditions est la photolyse de l'acide nitrique déposé sur le sol. Cependant, un autre processus est susceptible d'être responsable de la production additionnelle d'HONO durant certains jours où la présence de neige a été observée. Ce processus est la photolyse des nitrates contenus dans les premières couches de neige entraînant l'émission d'HONO et d'oxydes d'azotes par la neige. Ce processus peut notamment être responsable de la forte production d'HONO observée le 13 Février pour lequel les fortes valeurs d'albédo mesurées indiquent la présence de neige sur le site. Cette forte production ce jour là peut également être occasionnée par une fonte des premiers centimètres de neige provoquant un relargage important et rapide de l'acide nitreux formé dans l'air interstitiel de la neige.

5.4 Cas de la campagne CalNex sur le site de CalTech

Contrairement aux deux campagnes MEGAPOLI, la photolyse de l'acide nitreux ne représente pas la source majoritaire de radicaux durant la campagne CalNex. La source majoritaire de radicaux au cours de cette campagne est due aux photolyses de composés organiques volatils oxygénés tels que les aldéhydes et les cétones (cf. chapitre 4). Néanmoins, la photolyse d'HONO n'en représente pas moins une source importante de radicaux. En effet, la photolyse de l'acide nitreux était responsable d'environ 24% de la production totale de radicaux au cours de la campagne CalNex sur le site de CalTech (cf. chapitre 4). L'acide nitreux a donc un rôle clé dans l'initiation des processus d'oxydation atmosphérique également dans l'environnement de Pasadena, durant la campagne CalNex. Mieux comprendre la chimie contrôlant les concentrations d'HONO dans cet environnement est donc également important.

Pour ce faire, nous disposons de la mesure de l'acide nitreux au cours de cette campagne grâce à un instrument développé au laboratoire : l'instrument NitroMAC (cf. chapitre 2), ainsi que la mesure d'un grand nombre de composés et de paramètres. Il a donc été possible de comparer les concentrations d'HONO calculées par le PSS avec les concentrations d'HONO

mesurées dans le but de déterminer si les sources et puits avérés d'HONO permettaient d'expliquer les concentrations d'HONO rencontrées durant cette campagne. Dans le cas contraire, cela permet de tester la pertinence de divers processus proposés dans la littérature comme sources potentielles d'HONO.

5.4.1 Comparaisons entre concentrations d'HONO mesurées et calculées par le PSS

Pour étudier la chimie de l'acide nitreux se déroulant dans l'environnement urbain de Pasadena, une comparaison des concentrations d'HONO mesurées et calculées par la première équation du PSS (5. 7) a été réalisée et est présentée en Figure 5.14 pour l'ensemble de la campagne.

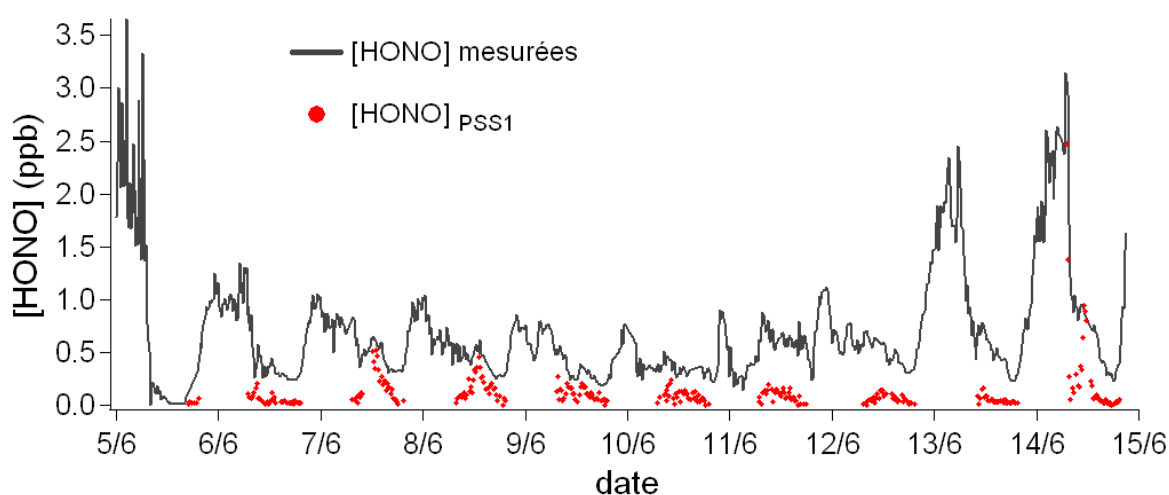


Figure 5.14 : Comparaison entre les concentrations d'HONO mesurées (trait plein noir) et calculées par l'équation PSS₁ (points rouges) pour la campagne CalNex selon un pas de temps de 15min.

En l'absence de facteurs d'émission de NO_x disponibles en libre accès pour cet environnement, le calcul des concentrations d'HONO via l'équation (5. 8), incluant les émissions directes d'HONO et sa formation hétérogène par conversion de NO₂ à la fois sur le sol et sur les surfaces d'aérosols, n'a pu être réalisé.

De manière générale, les concentrations d'HONO calculées par le PSS sous-estiment les concentrations mesurées d'HONO en journée. Néanmoins, le calcul via le PSS permet de reproduire, certains jours, les fortes concentrations d'HONO mesurées en milieu de journée.

C'est notamment le cas les 07, 08 et 14 Juin 2010 où les concentrations d'HONO calculées atteignent un maximum en milieu de journée proche de la mesure et pouvant atteindre de 0,5 à 1 ppb. Ceci diffère des observations réalisées pour les campagnes MEGAPOLI où les concentrations calculées d'HONO dépassaient rarement la centaine de ppt. Ainsi des concentrations très élevées d'HONO en journée peuvent également être expliquées, sous certaines conditions, par la simple formation homogène via la réaction d'OH avec NO. Ces jours se caractérisent notamment par des concentrations assez fortes de NO (entre 10 et 20 ppb) même en milieu de journée et concordant donc avec les maximums de concentrations d'OH, ce qui permet une forte production d'HONO via cette réaction, pouvant ainsi contrebalancer en partie la photolyse rapide d'HONO. Cependant, une sous-estimation est tout de même observée ces jours là pour le reste de la journée.

Les profils journaliers des concentrations d'HONO mesurées et calculées par le PSS sont également présentés en Figure 5.15.

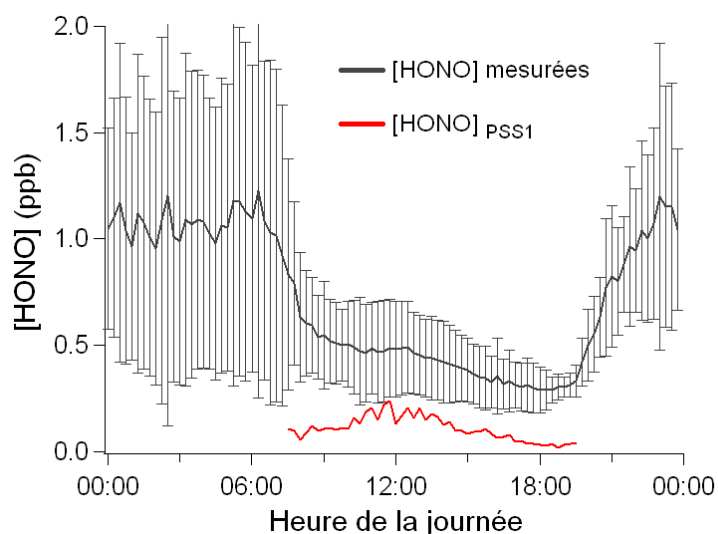


Figure 5.15 : Profils journaliers moyens des concentrations d'HONO mesurées (trait plein noir), calculées par le PSS (PSS₁ : trait plein rouge). Les barres d'incertitudes pour les concentrations d'HONO mesurées représentent l'écart type des mesures d'HONO pour l'ensemble de la campagne MEGAPOLI hiver.

La comparaison des profils journaliers moyens des concentrations d'HONO mesurées et calculées par le PSS illustre également cette sous-estimation du calcul par rapport à la mesure en journée. En effet, le profil journalier moyen des concentrations d'HONO mesurées présente des concentrations comprises entre 300 et 500 ppt durant la journée alors que le profil journalier moyen des concentrations d'HONO calculées par le PSS présente des

concentrations comprises entre 50 et 250 ppt en journée. Cette sous-estimation du calcul par rapport à la mesure illustre l'existence de processus additionnels responsables de la formation d'HONO durant la campagne CalNex dans l'environnement urbain de Pasadena. Il est alors possible de calculer une source additionnelle à partir de l'équation (5. 10) comme il a été déjà fait pour les campagnes MEGAPOLI été et hiver.

5.4.2 Etude de la source additionnelle d'HONO

Le calcul de la source additionnelle d'HONO a donc été réalisé pour la campagne CalNex sur le site de Caltech à partir de la différence entre les concentrations calculées (par le PSS₁) et mesurées d'HONO. Ce calcul représente ainsi la source additionnelle permettant d'atteindre les concentrations mesurées d'HONO. Le profil journalier moyen de cette source est présenté en Figure 5.16.

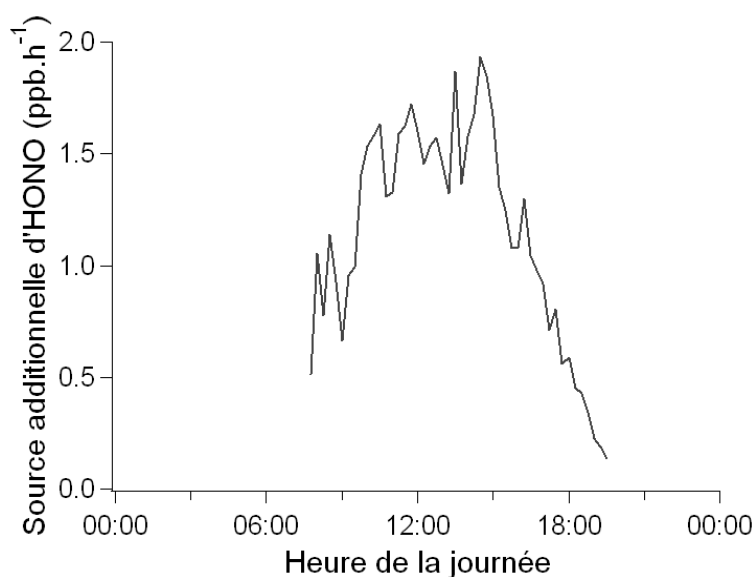


Figure 5.16 : Profil journalier moyen de la source additionnelle d'HONO calculée d'après l'équation (5. 10) au cours de la campagne CalNex sur le site de CalTech à Pasadena.

Cette source additionnelle d'HONO présente un profil moyen en cloche avec un maximum entre 12h et 14h d'environ 1,7-1,9 ppb.h⁻¹. Cette source additionnelle d'HONO est donc 2 à 3 fois plus importante que les sources inconnues d'HONO observées durant les campagnes MEGAPOLI été et hiver qui connaissaient respectivement un maximum de 0,7 ppb.h⁻¹ et 0,8 ppb.h⁻¹. Ceci confirme ainsi que la source additionnelle d'HONO est probablement dépendante de l'environnement. Cette source se rapproche en revanche de celle qui a été

observée par Elshorbany et al. (2009) dans le centre urbain de Santiago du Chili qui connaissait un maximum d'environ $1,7 \text{ ppb.h}^{-1}$. Ceci tend donc à confirmer que l'intensité de la source additionnelle d'HONO dépend de l'environnement dans lequel l'étude se déroule.

Un certain nombre de corrélations ont été réalisées entre cette source et les mêmes paramètres que pour le cas des campagnes MEGAPOLI été et hiver. Sont notamment présentées en Figure 5.17 les corrélations entre cette source et :

- les concentrations de NO_2 ,
- les concentrations de NO ,
- l'auto-produit des concentrations de NO_2 ($[\text{NO}_2]^2$),
- le produit des concentrations de NO et NO_2 ,
- les concentrations de suies (BC)
- et le produit des concentrations de suies et des concentrations de dioxyde d'azote (NO_2).

Comme c'était le cas pour les campagnes MEGAPOLI été et hiver, les différentes corrélations de la Figure 5.17 ne présentent pas de relation claire entre la source additionnelle d'HONO et les différents paramètres sélectionnés. Ceci semble exclure, là aussi, plusieurs processus comme source potentielle d'HONO au cours de la campagne Calnex sur le site de CalTech, tels que :

- la réaction homogène du radical hydroperoxyde (HO_2) avec NO_2 ,
- la dismutation de NO_2 sur une surface humide,
- les réactions hétérogènes de NO avec NO_2 ou bien de l'acide nitrique avec NO ,
- les réactions de réduction de NO_2 sur des surfaces organiques telles que les acides humiques ou les composés aromatiques,
- ou encore la réduction de NO_2 à la surface des suies,

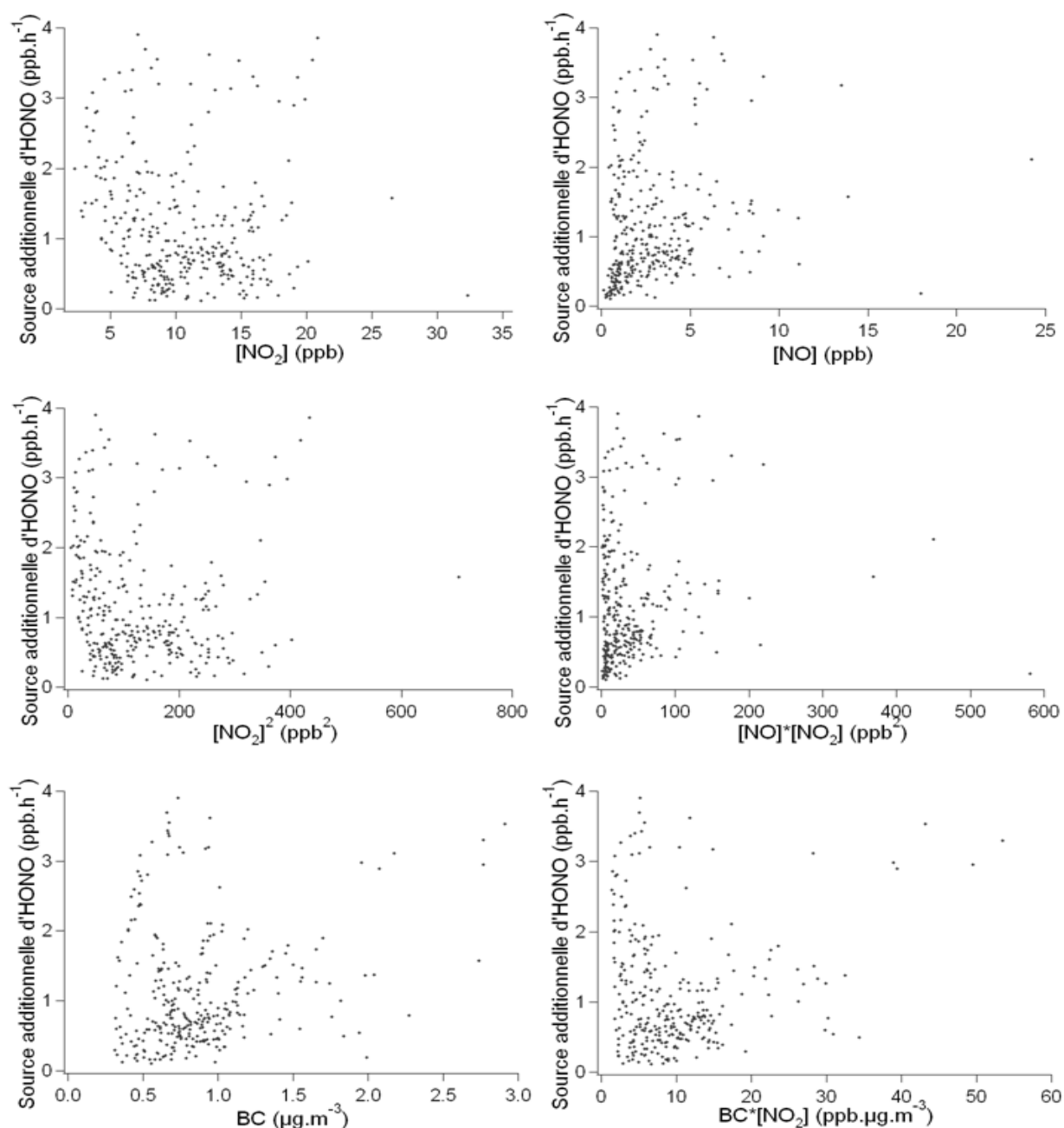


Figure 5.17 : Corrélations entre la source inconnue d'HONO et $[\text{NO}_2]$, $[\text{NO}]$, $[\text{NO}_2]^2$, $[\text{NO}] * [\text{NO}_2]$, BC et $\text{BC} * [\text{NO}_2]$ pour la campagne CalNex sur le site de CalTech.

Les corrélations entre la source additionnelle d'HONO et la fréquence de photolyse de NO_2 ainsi qu'entre cette source et le produit de la fréquence de photolyse de NO_2 avec l'humidité relative sont présentées en Figure 5.18.

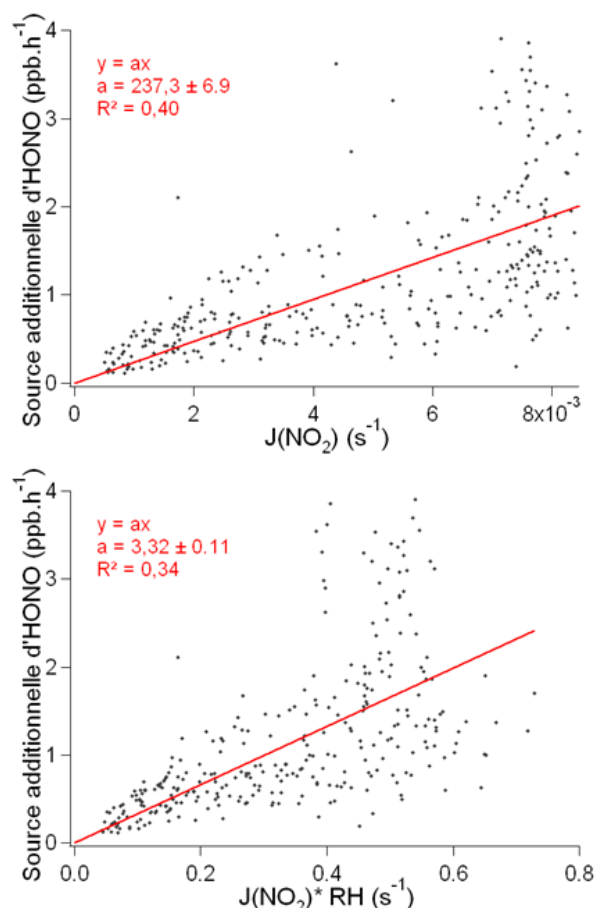


Figure 5.18 : Corrélations entre la source inconnue d'HONO et $J(\text{NO}_2)$ et le produit de $J(\text{NO}_2)$ et de l'humidité relative pour la campagne CalNex sur le site de CalTech.

Cette figure présente une bonne corrélation entre la source additionnelle d'HONO et les fréquences de photolyse de NO_2 . Ceci indique que de la même manière que les sources inconnues d'HONO observées lors des deux campagnes MEGAPOLI, celle estimée au cours de la campagne CalNex est également photolytique. En revanche, si une bonne corrélation est également observée entre cette source inconnue et le produit des $J(\text{NO}_2)$ et de l'humidité relative, celle-ci ne semble pas être améliorée comparée à la corrélation entre la source d'HONO et les seuls $J(\text{NO}_2)$, le coefficient de corrélation (R^2) passant de 0,40 à 0,34. Contrairement aux campagnes MEGAPOLI été et hiver, nous ne disposions pas de mesure d'humidité du sol durant la campagne CalNex. Cette mesure a donc été remplacée par l'humidité relative durant cette campagne pour tester la dépendance du processus photolytique responsable de la formation additionnelle d'HONO à la quantité d'eau adsorbée sur le sol. Cette absence d'amélioration de la corrélation s'explique de plusieurs façons : soit le processus de formation d'HONO se déroule bien de manière hétérogène au niveau du sol et en présence d'eau, comme observée pour les campagnes MEGAPOLI, mais l'humidité relative

n'est pas représentative de la quantité d'eau disponible au niveau du sol ; soit le processus de formation d'HONO se déroule bien de manière hétérogène au niveau du sol mais ne nécessite pas la présence d'eau ; soit ce processus de formation ne se déroule pas de manière hétérogène au niveau du sol.

Au cours de cette campagne plusieurs mesures d'HONO ont été réalisées à des altitudes différentes (environ 3m pour NitroMAC, 5m pour le CIMS et 8m pour la CRDS). Ces mesures semblent indiquer qu'un gradient vertical des concentrations d'HONO existait durant la campagne CalNex sur le site de CalTech (cf. Figure 5.19). Ce gradient, s'il est avéré, peut s'expliquer notamment par la présence d'une source d'HONO au niveau du sol (Villena et al., 2011 ; Wong et al., 2012). Toutefois, ce type de gradient lorsqu'il est observé, est moins marqué et est observé sur des échelles d'altitudes bien supérieures (entre 6 et 53m pour l'étude de Villena et al., 2011 ; et entre 0 et 300m d'altitude pour l'étude de Wong et al., 2012) à celle du gradient que l'on observe durant la campagne CalNEX (entre 3 et 8m). De plus ce fort gradient sur des altitudes inférieures à 10m suggérerait un transport vertical très lent, peu vraisemblable en milieu de journée lorsque la couche limite est supposée bien mélangée.

La mesure d'HONO était, de plus, réalisée par trois techniques distinctes (NitroMAC, un CIMS et une CRDS) et donc souffrant d'artefacts et/ou d'interférences différents. La présence de ce gradient peut donc également potentiellement s'expliquer par une erreur de mesure systématique d'une ou de plusieurs de ces trois techniques. L'expérience FIONA (cf. chapitre 2), durant laquelle une intercomparaison de plusieurs techniques de mesures d'HONO a été conduite, a notamment révélé une tendance à la sous-estimation des mesures effectuées par CRDS. Cette sous-estimation s'explique en raison de la présence d'HONO lors des calibrations de cet instrument pour la mesure du NO₂. En effet, bien souvent la CRDS est utilisée pour la mesure à la fois de l'acide nitreux et du dioxyde d'azote, ce qui était le cas pour l'instrument déployé durant CalNEX. Lors de calibrations de l'instrument pour la voie de mesure de NO₂, la présence d'HONO dans le gaz étalon est bien souvent inévitable. Ainsi une partie de l'absorption du rayonnement imputable à HONO sera prise en compte dans le spectre d'absorption de NO₂, entraînant ainsi une sous-estimation de la mesure d'HONO. Enfin, l'absence de calibration conjointe des instruments ne permet pas d'exclure un problème d'étalonnage comme explication à ces différences observées.

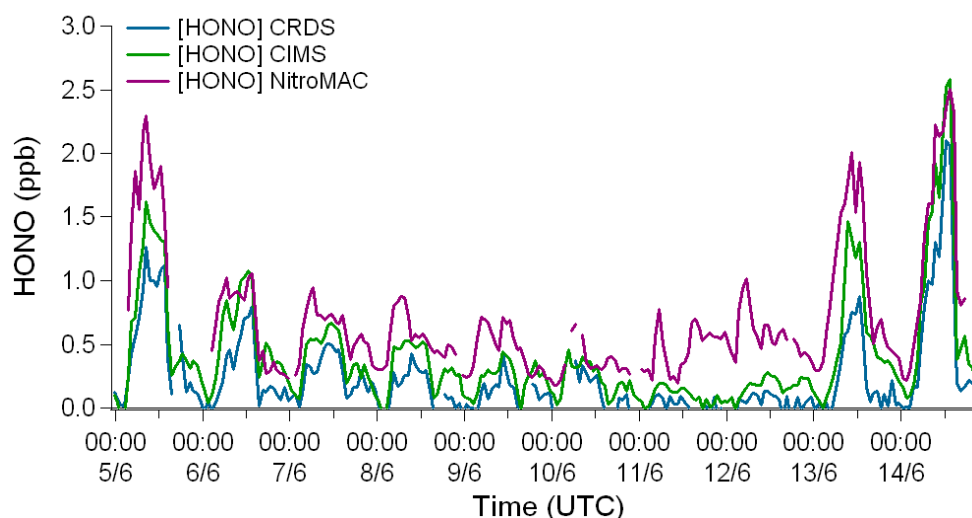


Figure 5.19 : Evolution des concentrations d'acides nitreux mesurées durant la campagne CalNex par trois techniques différentes et à des altitudes diverses : environ 3m pour NitroMAC (trait rouge), 5m pour le CIMS (trait vert) et 8m pour la CRDS (trait bleu) avec un pas de temps unifié d'une heure (heure UTC).

Toutefois, si ce gradient était avéré, ceci indiquerait que la source additionnelle d'HONO observée au cours de cette campagne se déroulerait bien de manière hétérogène au niveau du sol, en plus d'être photolytique. Ainsi deux processus pourraient être identifiés comme candidats potentiels en tant que source d'HONO durant cette campagne : la photolyse de l'acide nitrique adsorbée sur le sol et/ou la formation d'HONO à partir des nitrites contenus dans le sol. Néanmoins, ce dernier processus est susceptible de représenter une source d'HONO plutôt en milieu rurale ou forestier où la présence de nitrites causée par une production bactérienne est plus probable [Su et al., 2011].

Ainsi pour tester la vraisemblance de la photolyse de l'acide nitrique adsorbé sur le sol comme source potentielle d'HONO sur le site de CalTech durant la campagne CalNex, les corrélations entre la source additionnelle d'HONO observée et les concentrations gazeuses d'HNO₃, le produit des J(NO₂) et des concentrations d'HNO₃ et le produit des J(NO₂), de l'humidité relative et des concentrations d'HNO₃ ont été réalisées et sont présentée en Figure 5.20.

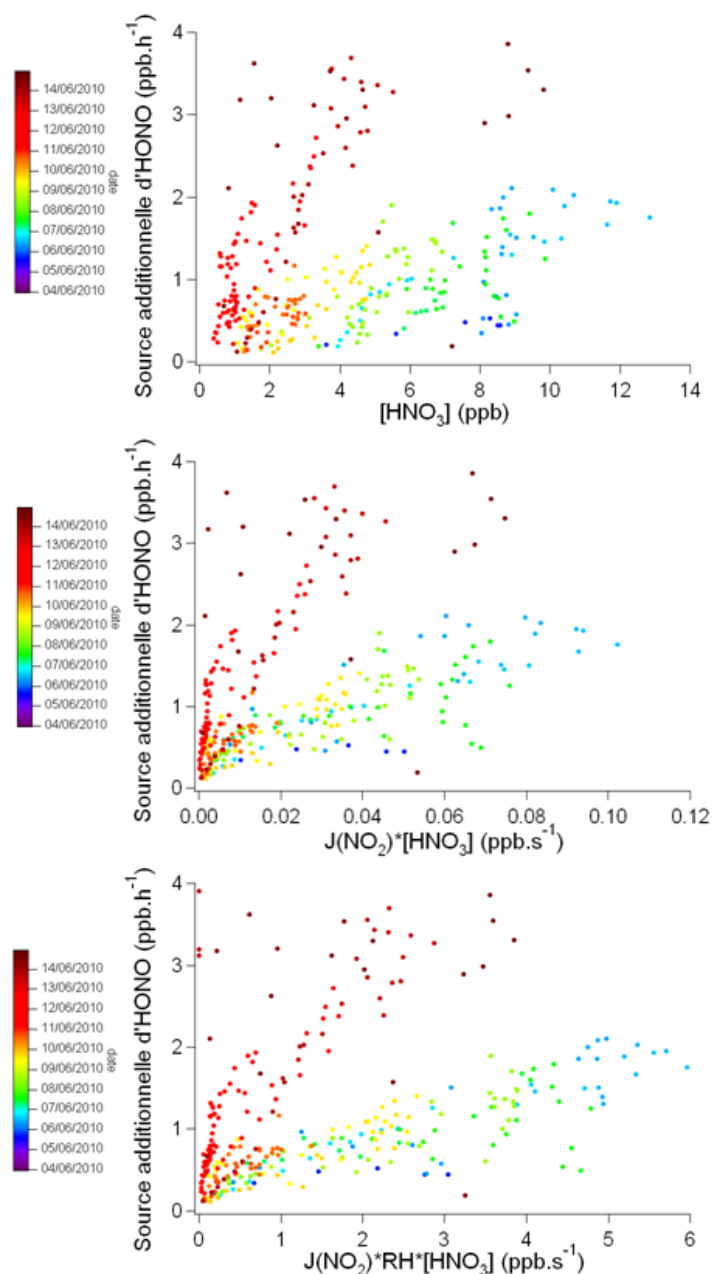


Figure 5.20 : corrélations entre la source additionnelle d'HONO observée et les concentrations gazeuses d'HNO₃, le produit des J(NO₂) et des concentrations d'HNO₃ et le produit des J(NO₂), de l'humidité relative et des concentrations d'HNO₃ pour la campagne CalNex. Les points ont été coloriés en fonction des dates.

Dans un premier temps, cette figure ne semble pas présenter de bonnes corrélations entre la source additionnelle d'HONO et les différents paramètres ou produits de paramètres sélectionnés. En revanche, deux lots de données semblent se distinguer dans ces corrélations où des relations différentes apparaissent entre la source inconnue d'HONO et les paramètres choisis. Cette distinction entre les données peut notamment être observée de manière plus

nette pour la corrélation entre la source inconnue d'HONO et le produit des $J(\text{NO}_2)$, de l'humidité relative et des concentrations d' HNO_3 . Ces deux groupes semblent se caractériser par des groupes de couleurs différentes, i.e. de dates différentes. En réalité, ces deux groupes de données correspondent respectivement au début de la période étudiée (du 05/06 au 10/06) et à la fin de celle-ci (du 11/06 au 14/06).

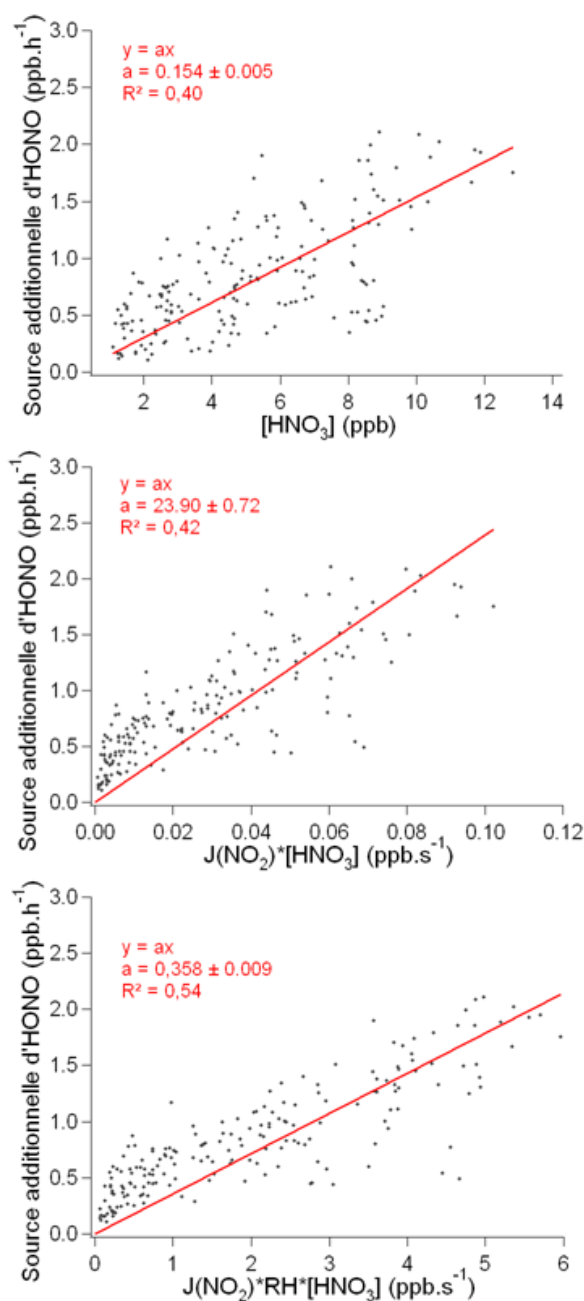


Figure 5.21 : corrélations entre la source additionnelle d'HONO observée et les concentrations gazeuses d' HNO_3 , le produit des $J(\text{NO}_2)$ et des concentrations d' HNO_3 et le produit des $J(\text{NO}_2)$, de l'humidité relative et des concentrations d' HNO_3 pour la période du 05 au 10 Juin 2010 pendant la campagne CalNex.

Les corrélations entre la source additionnelle d'HONO et les concentrations gazeuses d'HNO₃, le produit des J(NO₂) et des concentrations d'HNO₃ et le produit des J(NO₂), de l'humidité relative et des concentrations d'HNO₃ pour la période entre le 05 et le 10 Juin sont présentées en Figure 5.21.

La Figure 5.21 présente de bonnes corrélations entre la source inconnue d'HONO et ces paramètres. De plus, le coefficient de corrélation (R^2) des droites obtenues s'améliore lorsque l'on affine la comparaison en ajoutant des paramètres à celle-ci. En effet, les coefficients de corrélation passent de 0,40 pour une corrélation entre la source inconnue et les concentrations d'HNO₃ à 0,42 lorsqu'on multiplie ces dernières par les J(NO₂), puis à 0,54 lorsqu'on multiplie le produit obtenu avec l'humidité relative. Ces observations semblent confirmer le fait que la photolyse de l'acide nitrique adsorbé au niveau du sol serait la source inconnue d'HONO observée durant cette campagne.

Une modification de la relation entre la source inconnue d'HONO et les concentrations gazeuses d'HNO₃, le produit des J(NO₂) et des concentrations d'HNO₃ et/ou le produit des J(NO₂), de l'humidité relative et des concentrations d'HNO₃ survient entre le 10 et le 11 Juin. Un changement dans les conditions météorologiques est également observé ce jour là, avec notamment une diminution de l'intensité lumineuse illustrant la présence de nuages le 11 Juin, une diminution de la Pression et de la Température et une augmentation de l'humidité relative en journée le 11 Juin (cf. Figure 5.22). Malgré un temps nuageux, aucune précipitation n'a été observée ce jour là. Cette modification de relation entre la source inconnue et les paramètres sélectionnés sur toute une période après le 11 Juin s'explique probablement par un changement important des concentrations d'acide nitrique adsorbé sur le sol. Néanmoins, en l'absence de précipitation, nous ne nous expliquons pas ce probable changement dans les concentrations d'acide nitrique adsorbé sur le sol, même si un phénomène météorologique semble à l'origine de celui-ci. Malgré l'absence de précipitation, un phénomène de rosée a pu également apparaître au niveau du sol et ainsi modifier l'intensité des processus se déroulant au niveau du sol. Cette hypothèse peut être renforcée par la diminution de température et l'augmentation de l'humidité relative en journée observées le 11 Juin.

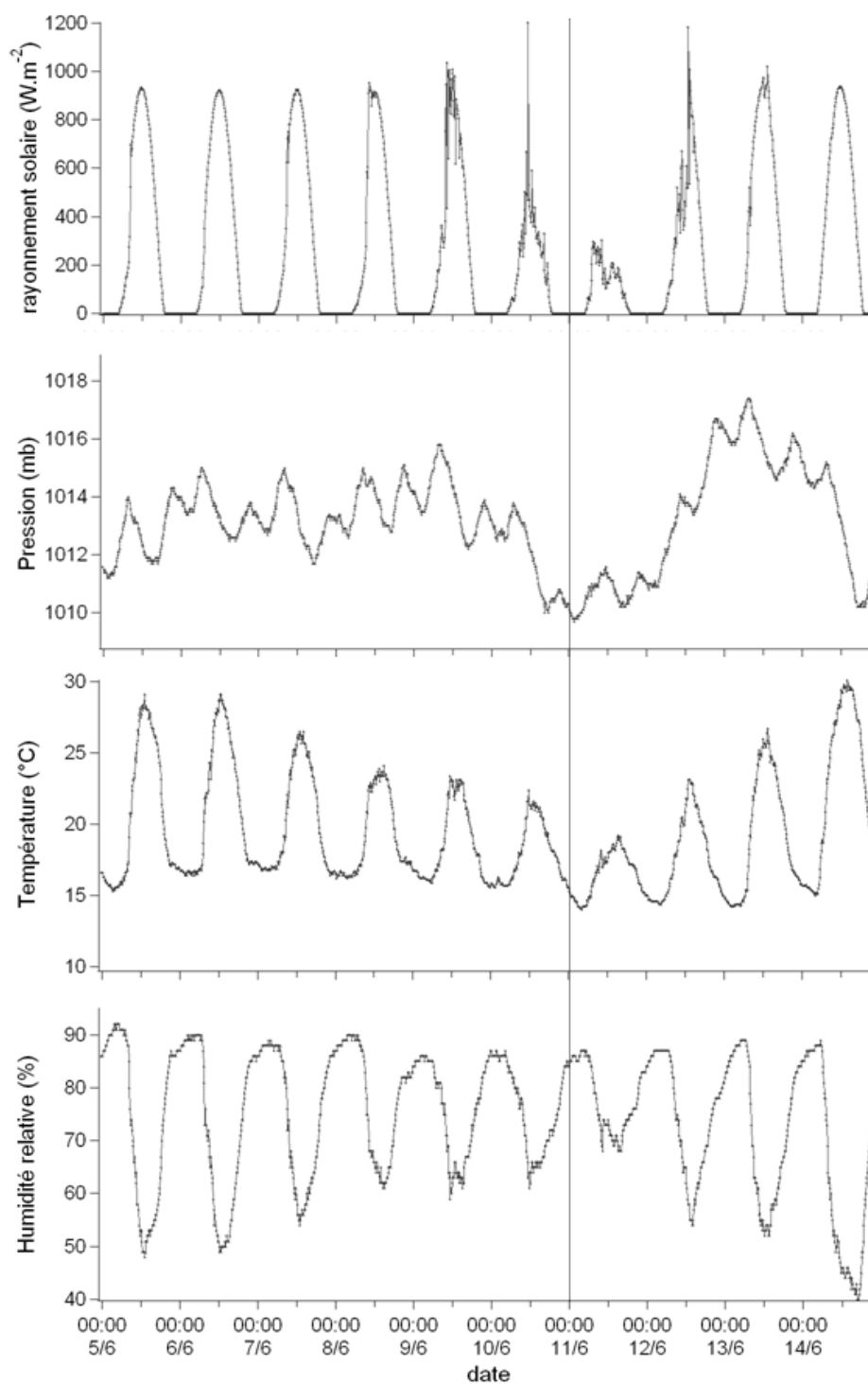


Figure 5.22 : Evolution du rayonnement solaire, de la Pression, de la Température et de l'humidité relative entre le 05 et le 15 Juin 2010 durant la campagne CalNex. La ligne verticale représente la transition de conditions climatiques entre le début et la fin de cette période (le 11/06/2010).

5.4.3 Conclusion sur le cas de la campagne CalNex sur le site de CalTech

Une mesure des concentrations d'acide nitreux a été réalisée durant la campagne CalNex sur le site de CalTech à l'aide de l'instrument NitroMAC, mais également grâce à d'autres techniques de mesure (CIMS et CRDS). Des concentrations d'HONO élevées ont ainsi pu être mesurées avec un maximum de 3,5 ppb atteint le 5 Juin au matin. De fortes concentrations d'HONO en journée, allant de 200 ppt à 1 ppb, ont également été mesurées. Toujours dans le but de vérifier si ces concentrations élevées d'HONO en journée pouvaient s'expliquer par les sources et puits connus d'HONO, un calcul de ces concentrations via le PSS a été réalisé et comparé à la mesure. Bien que le calcul parvienne à reproduire les concentrations élevées d'HONO en milieu de journée certains jours de la campagne (les concentrations d'HONO calculées pouvant atteindre de 0,5 à 1 ppb), on observe une sous-estimation quasi-systématique des concentrations d'HONO calculées par rapport aux concentrations mesurées. Ceci illustre le fait qu'un ou plusieurs processus inconnus sont responsables de la formation d'HONO en journée sur le site de CalTech pendant la campagne CalNex. Le calcul d'un terme source additionnel à partir de la différence entre le calcul et la mesure a donc été réalisé. Cette source inconnue présente un profil journalier en forme de cloche avec un maximum rencontré entre 12h et 14h d'environ 1,7-1,9 ppb.h⁻¹ en moyenne. Ceci est similaire à ce qui avait été observé par Elshorbany et al. (2009) dans le centre ville urbain de Santiago du Chili où une source additionnelle d'HONO de 1,7 ppb.h⁻¹ était nécessaire pour expliquer les niveaux d'HONO rencontrés. En revanche, la source additionnelle d'HONO observée est bien supérieure, environ deux fois plus intense, à celles observées durant les campagnes MEGAPOLI. Ceci illustre la probable dépendance de l'intensité de cette source à l'environnement.

Une bonne corrélation est trouvée entre cette source inconnue d'HONO et les J(NO₂). En revanche, la corrélation entre cette source et le produit des J(NO₂) avec l'humidité relative est moins bonne. Ceci illustre le fait que cette source est photolytique mais n'exclut pas nécessairement le fait qu'elle se déroule sur une surface humide tel que le sol, l'humidité relative n'étant pas nécessairement représentative de la quantité d'eau disponible à la surface du sol.

Le candidat le plus plausible pour expliquer cette source est la photolyse de l'acide nitrique déposé sur le sol. Pour vérifier la vraisemblance de ce processus comme potentielle source d'HONO durant la campagne, la source inconnue d'HONO a été confrontée aux

concentrations d' HNO_3 , au produit de ces concentrations avec les fréquences de photolyse de NO_2 et au produit de ces deux paramètres avec l'humidité relative. Ces corrélations révèlent l'existence de deux lots de données dont la relation avec ces paramètres est différente. Le premier lot de données concerne les données entre le 05 et le 10 Juin 2010 et le second concerne les données mesurées entre le 11 et le 15 Juin 2010. La confrontation de la source inconnue d'HONO avec les paramètres cités ci-dessus pour le premier jeu de données présente des bonnes corrélations entre cette source additionnelle et les dits paramètres. Ces observations semblent confirmer le fait que la photolyse d' HNO_3 adsorbé sur le sol est bien la source additionnelle d'HONO durant la campagne CalNex. Le changement de relation entre la source d'HONO et les paramètres choisis s'explique par une modification des conditions climatiques qui est observée entre le 10 et le 11 Juin 2010. Si cette modification des conditions météorologiques est indéniablement à l'origine du changement de relation entre la source inconnue d'HONO et les paramètres sélectionnés, la raison exacte de ce changement reste inexpliquée.

5.5 Conclusion sur l'étude de la chimie de l'acide nitreux lors des campagnes MEGAPOLI été, MEGAPOLI hiver et CalNex

Afin de répondre aux objectifs fixés dans le chapitre 1 en ce qui concerne l'étude de la chimie de l'acide nitreux, des études ont été réalisées pour trois campagnes de terrain qui se sont déroulées dans des conditions et des environnements différents. Ces études ont consisté en la comparaison des concentrations d'acide nitreux mesurées au cours de ces campagnes avec les concentrations d'acide nitreux calculées à partir de l'approximation de l'état quasi-stationnaire prenant en compte les sources et puits connus de ce composé.

Au cours de ces campagnes, des niveaux d'HONO très différents ont été mesurés, nous permettant de réaliser cette étude pour une gamme de conditions variées. En effet, durant la campagne MEGAPOLI été, nous avons mesuré une concentration moyenne d'HONO de 0,14 ppb avec des concentrations variant de quelques dizaines à 500 ppt au maximum. Au contraire, des concentrations d'HONO plus importantes ont été mesurées durant les campagnes MEGAPOLI hiver et CalNex avec des concentrations moyennes respectivement de 0,56 et 0,61 ppb et des concentrations variant respectivement de quelques dizaines de ppt à 4 ppb pour la campagne MEGAPOLI hiver et de quelques dizaines de ppt à 3,5 ppb pour la

campagne CalNex. Cette différence de niveaux d'HONO mesurés durant ces trois campagnes est également observée pour les concentrations d'HONO en journée. En effet, les concentrations moyennes d'HONO en journée sont d'environ 100 ppt pour la campagne MEGAPOLI été, d'environ 600 ppt pour la campagne MEGAPOLI hiver et d'environ 500 ppt pour la campagne CalNex. Ainsi, des concentrations d'HONO relativement élevées sont mesurées en journée pour les trois campagnes de cette étude. De plus, ces concentrations sont manifestement dépendantes du milieu et de la saison de la campagne.

De manière générale, les concentrations d'HONO calculées à partir du PSS sous-estiment les concentrations d'HONO mesurées en journée au cours des trois campagnes de cette étude, à part lorsque ces concentrations d'HONO mesurées sont de l'ordre de quelques dizaines de ppt lors des campagnes MEGAPOLI ou lorsque des concentrations élevées de NO sont mesurées en milieu de journée (10-20 ppb) durant la campagne CalNex. Cette sous-estimation du calcul par rapport à la mesure durant les trois campagnes de terrain illustre l'incapacité des sources connues d'HONO à reproduire les niveaux d'HONO dans ces trois environnements. Ceci indique la présence d'un ou de plusieurs processus additionnels responsables de la formation d'HONO dans ces environnements au cours de ces trois campagnes.

Ces sources additionnelles d'HONO ont été quantifiées, à partir de la différence observée entre les concentrations d'HONO mesurées et calculées, pour les trois campagnes. Un profil similaire est trouvé pour ces trois sources. En effet, les sources inconnues d'HONO des trois campagnes présentent un profil en forme de cloche avec un maximum aux alentours de 12h-14h. En revanche, l'intensité de ces sources est variable et dépend principalement de l'environnement dans lequel on se trouve (cf. Tab 5. 1). En effet, le maximum journalier moyen de cette source est de $0,7 \text{ ppb.h}^{-1}$ pour la campagne MEGAPOLI été, $0,8 \text{ ppb.h}^{-1}$ pour la campagne MEGAPOLI hiver et de $1,7\text{-}1,9 \text{ ppb.h}^{-1}$ pour la campagne CalNex. Ces observations sont en accord avec les observations d'autres campagnes de terrain dans des milieux similaires : avec une source de $0,5 \text{ ppb.h}^{-1}$ observée sur un site suburbain de l'ouest de l'Allemagne par Kleffmann et al. (2005) et une source de $1,7 \text{ ppb.h}^{-1}$ observée dans le centre ville urbain de Santiago du Chili par Elshorbany et al. (2009), malgré des niveaux de NO_x différents. Ceci est cohérent avec l'absence de corrélation entre la source que nous observons et les concentrations de NO_x au cours des trois campagnes étudiées. L'intensité de cette source serait donc plutôt fonction du niveau de pollution et donc potentiellement du niveau de concentrations de l'ensemble des espèces azotées (NO_y) dans ce milieu, incluant notamment les NO_x mais aussi les concentrations d'acide nitrique.

campagne	Description site	Intensité source HONO (ppb.h ⁻¹)	[NO _x]moyen (ppb)	[HONO]moyen (ppb)
MEGAPOLI été	Suburbain	0,7	7,4	0,14
MEGAPOLI hiver	Suburbain	0,8	14,1	0,56
CalNEX	Urbain/suburbain	1,7-1,9	14	0,61
ECHO	Suburbain	0,5	n.c.	n.c.
(Kleffmann et al., 2005)				
Campagne à Santiago (Elshorbany et al., 2009)	Urbain	1,7	Pic trafic moyen de NO 180ppb	1,5ppb en moyenne en journée
Campagne dans l'état de New York (Zhou et al., 2002)	Rural	0,22	0,97	0,05

Tab 5. 1 : Comparaison des intensités des sources inconnues d'HONO en fonction du milieu étudié.

Afin d'identifier le ou les processus responsables de ces sources additionnelles d'HONO observées lors des trois campagnes, ces dernières ont été confrontées à plusieurs paramètres. Les trois sources obtenues pour les trois campagnes sont notamment corrélées avec les fréquences de photolyse de NO₂ illustrant que ces trois sources sont photolytiques. Cette corrélation est améliorée lorsque l'on multiplie aux fréquences de photolyse de NO₂ l'humidité du sol pour la campagne MEGAPOLI été, ce qui signifie que cette source, en plus d'être photolytique, se déroule de manière hétérogène au niveau du sol et dépend de la quantité d'eau dans le sol pour cette campagne. Le processus qui nous semble le plus à même d'expliquer cette source est la photolyse de l'acide nitrique déposé à la surface du sol.

En ce qui concerne la campagne MEGAPOLI hiver, la faible variabilité de l'humidité du sol durant la campagne et les fortes valeurs de celle-ci ne permettent pas d'améliorer la corrélation entre la source inconnue d'HONO et les fréquences de photolyse de NO₂ en multipliant à ces dernières l'humidité du sol. Ceci ne signifie pas que la source inconnue

d'HONO observée durant cette campagne ne se déroule pas au niveau du sol en présence d'eau. Ainsi, la photolyse de l'acide nitrique déposé sur le sol semble là aussi le processus responsable de la formation additionnelle d'HONO. A ce processus s'ajoute toutefois la possibilité de formation d'HONO au sein de l'air interstitiel de la neige présente certains jours de la campagne. Cette formation serait due à une photolyse des nitrates contenus dans la neige. On observe notamment une forte production d'HONO le 13 Février 2010 alors que de la neige était présente sur le site depuis plusieurs jours. Cette production d'HONO plus importante que pendant le reste de la campagne peut s'expliquer soit par une accumulation des nitrates dans la neige, soit par une fonte des premières couches de neige libérant ainsi rapidement l'acide nitreux formé au sein de l'air interstitiel de la neige.

Enfin, en plus de la bonne corrélation entre la source inconnue observée durant la campagne CalNex et les $J(\text{NO}_2)$, de bonnes corrélations sont observées entre cette source et les concentrations d'acide nitrique, du produit de ces concentrations avec les $J(\text{NO}_2)$ et du produit de ce produit avec l'humidité relative pour la première partie de la période étudiée. En revanche, un changement dans les relations entre la source inconnue d'HONO et ces paramètres entre le début et la fin de la période étudiée n'a pu être expliqué, même si cela est probablement lié à un changement des conditions météorologiques. Là encore, le processus responsable de la formation inconnue d'HONO semble donc être la photolyse de l'acide nitrique déposé sur le sol.

Ainsi, les sources additionnelles observées au cours de ces trois campagnes, bien que se déroulant dans des environnements et à des saisons différentes, résultent probablement de processus similaires. En effet, la photolyse de l'acide nitrique (HNO_3) ou bien des nitrates (NO_3) adsorbés à la surface du sol ou de la neige semble être le processus le plus à même d'expliquer les productions d'HONO observées durant les campagnes MEGAPOLI été, hiver et CalNex.

Enfin, il est possible de s'appuyer sur les relations obtenues dans cette étude dans l'optique de paramétrer ce processus de production d'HONO notamment au sein des modèles 3D de chimie transport. La relation de cette source avec les seules fréquences de photolyse de NO_2 ne semble pas suffisante pour caractériser ce processus tant les pentes obtenues entre les différentes campagnes sont différentes (52,0 pour MEGAPOLI été, 168,5 pour la campagne MEGAPOLI hiver si l'on exclue le 13 Février 2010 et 237,3 pour la campagne CalNex). En revanche, la relation obtenue pour la campagne CalNex entre la source via ce processus et le produit des concentrations d'acide nitrique gazeux, des $J(\text{NO}_2)$ et de l'humidité relative

pourrait être utilisée pour paramétrer ce processus dans les modèles. Il serait toutefois nécessaire de s'appuyer sur d'autres campagnes de terrain. Au cours de ces campagnes doivent impérativement être mesurées les concentrations d'acide nitrique gazeux mais également si possible les concentrations d'acide nitrique déposé sur le sol, l'humidité du sol, d'autres éléments de caractérisation du sol (pH du sol, température du sol...), les fréquences de photolyse de NO_2 et tous les paramètres impliqués dans le calcul des concentrations d'acide nitreux, i.e. les concentrations d'OH et de NO_x , les fréquences de photolyse d'HONO, la surface totale d'aérosol et la hauteur de couche limite.

Conclusion

Le cycle radicalaire est un élément central de la chimie atmosphérique. Il représente notamment le moteur de l'oxydation des composés organiques dans l'atmosphère et dirige ainsi la formation des composés secondaires tels que l'ozone et les Aérosols Organiques Secondaires (AOS). Une bonne connaissance de ce cycle est donc primordiale pour la compréhension des processus d'oxydation conduisant à la formation des composés secondaires. Ce cycle est initié par divers processus photolytiques et non-photolytiques. Parmi ces processus, la photolyse de l'acide nitreux représente une part importante de cette initiation, pouvant même représenter la source majoritaire de radicaux dans certains cas. De plus, la chimie de ce composé est encore sujette à de nombreux questionnements et incertitudes. L'étude de la chimie de ce composé est donc essentielle pour bien appréhender la chimie radicalaire et bien comprendre la chimie atmosphérique en générale.

Ainsi, l'objectif de ma thèse était d'étudier la chimie des radicaux ainsi que la chimie de l'acide nitreux dans le but :

- De documenter les bilans des sources et puits de radicaux dans divers environnements et pour diverses conditions.
- D'évaluer les connaissances contenues dans les schémas chimiques en confrontant les résultats de modèle 0D avec les concentrations mesurées de radicaux.
- De construire une méthodologie d'estimation des composés secondaires non mesurés pour réaliser une comparaison des concentrations mesurées et modélisées de radicaux.
- De documenter les niveaux d'acide nitreux dans divers environnements et pour diverses conditions.
- De confronter ces niveaux avec le calcul pour vérifier ou infirmer la présence d'une source inconnue d'HONO dans ces conditions.
- De quantifier et d'identifier le ou les processus responsables de cette source additionnelle.

Pour mener à bien ces objectifs, cette étude s'est appuyée sur trois campagnes de terrain menées dans des environnements différents et des conditions contrastées. Ces campagnes se

sont déroulées respectivement dans un environnement suburbain de la région parisienne au cours de l'été 2009 (MEGAPOLI été), sur le même site suburbain mais au cours de l'hiver 2010 (MEGAPOLI hiver) et dans un environnement urbain du bassin de Los Angeles au printemps 2010 (CalNex). Si des conditions assez propres avec des niveaux de pollution assez faibles et une photochimie moyennement intense en raison d'un temps nuageux ont prévalu durant la campagne MEGAPOLI été, des niveaux de polluants primaires plus intenses mais une photochimie faible et des conditions climatiques froides avec quelques épisodes neigeux ont marqué la campagne MEGAPOLI hiver. Au contraire, des situations climatiques plus favorables à une photochimie intense et des niveaux de polluants aussi bien primaires que secondaires plus élevés ont été expérimentés durant la campagne CalNex. De nombreuses mesures ont été conduites au cours de ces trois campagnes afin de répondre aux objectifs des projets porteurs de ces campagnes. Si l'importante base de données générée a permis la réalisation des objectifs de cette étude, elle a également nécessité un lourd et fastidieux travail de calibration des instruments et de validation des données acquises.

L'analyse du bilan radicalaire menée pour ces trois campagnes a mis en lumière l'importance de deux processus photolytiques pouvant être des sources majeures de radicaux dans des environnements urbains à suburbains : la photolyse de l'acide nitreux et la photolyse des Composés Organiques Volatils Oxygénés (COVO) autres que le formaldéhyde. Si l'importance de la photolyse de l'acide nitreux a déjà été observée lors de nombreuses autres campagnes, la photolyse des COVO autres que le formaldéhyde n'a été identifiée comme une source majeure de radicaux que rarement. L'importance de cette source observée au cours de ces analyses est toutefois à modérer en raison de la part importante de composés estimés dans le modèle, et donc non mesurés, participant à ce processus de formation. L'analyse du bilan radicalaire a également illustré le fait que dans les environnements des trois campagnes étudiées, la terminaison du cycle radicalaire s'effectuait de manière quasi exclusive par les réactions des radicaux avec les NO_x . Parmi ces réactions puits, l'importance des réactions de RO_2 avec NO_2 , conduisant à la formation de PAN, est à souligner.

Les concentrations de radicaux calculées à l'aide de modèles simplistes (Approximation de l'état quasi-stationnaire) ou plus complexes (modèle 0D contenant le Master Chemical Mechanism et contraint avec l'ensemble des mesures) ont été comparées aux concentrations mesurées lors de deux campagnes de terrain, la campagne MEGAPOLI été et la campagne CalNex. Si l'approximation de l'état quasi stationnaire (PSS) conduit à une surestimation des

concentrations d'OH pour les deux campagnes, notamment pour des concentrations de NO_x faibles, le MCM permet un bien meilleur accord entre le calcul et la mesure pour les deux campagnes. Ceci s'explique en partie par la prise en compte des réactions entre les radicaux organo-peroxydes (RO₂) et les NO_x dans le modèle, alors que ce n'était pas le cas dans le PSS. Quelques divergences sont, toutefois, observées entre le modèle et la mesure mais peuvent en partie être expliquées par l'incertitude des mesures, notamment pour la campagne MEGAPOLI. En revanche, la sous estimation des radicaux HO₂^{*} mesurés durant la campagne CalNEX laisse à penser que des sources d'HO₂ sont manquantes ou mésestimées dans le modèle, même si une partie de cette sous estimation peut également, peut-être, provenir d'une sous-estimation des interférences des RO₂ dans la voie de mesure d'HO₂ par le FAGE. Ces résultats illustrent, néanmoins, la bonne représentativité des processus chimiques contenus dans le MCM pour des environnements urbains et suburbains.

Une des difficultés de ce type d'exercice est d'estimer de manière fiable les composés secondaires non mesurés et qui peuvent avoir un impact important dans le bilan des radicaux. C'est pourquoi plusieurs méthodologies de modélisation de ces composés ont été testées. Si aucune d'entre elles ne permet de reproduire avec exactitude les concentrations de composés secondaires non mesurés, elles permettent toutefois d'encadrer ces concentrations et donc d'avoir une idée des bornes inférieures et supérieures de ces concentrations et donc de leur impact sur le bilan des radicaux.

La mesure des concentrations d'acide nitreux a été réalisée au cours des trois campagnes à l'aide de l'instrument développé au laboratoire : NitroMAC. Des niveaux d'HONO très différents ont ainsi été échantillonnés. Les concentrations d'acide nitreux mesurées au cours de ces trois campagnes présentent des niveaux très différents. En effet, des concentrations comprises entre quelques dizaines à 500ppt ont été mesurées durant la campagne MEGAPOLI été avec une concentration moyenne de l'ordre de 0,14ppb, alors que des concentrations plus élevées ont été mesurées au cours des campagnes MEGAPOLI hiver et CalNex. Les concentrations de MEGAPOLI hiver étaient comprises entre quelques dizaines de ppt et 4ppb avec une concentration moyenne de 0,56ppb et les concentrations de la campagne CalNex étaient comprises entre quelques dizaines de ppt et 3,5ppb avec une concentration moyenne de 0,61ppb. Des différences sont également observées pour les concentrations diurnes d'HONO qui sont toutefois élevées pour les trois campagnes, avec des concentrations diurnes moyennes d'environ 100ppt, d'environ 600ppt et d'environ 500ppt respectivement pour les campagnes MEGAPOLI été, MEGAPOLI hiver et CalNex.

Un calcul des concentrations d'HONO à partir de l'approximation de l'état quasi stationnaire, en considérant les processus sources et puits connus de l'acide nitreux, a été réalisé et confronté aux concentrations d'HONO mesurées durant les trois campagnes de terrain. D'une manière générale, le calcul sous-estime la mesure, laissant penser qu'un ou des processus sources d'HONO ne sont pas pris en compte dans le calcul. Il est alors possible d'estimer une source additionnelle nécessaire pour expliquer les concentrations d'HONO rencontrées durant les trois campagnes. L'intensité de cette source varie d'une campagne à l'autre même si un profil identique est observé. En effet, les trois sources calculées présentent un profil en forme de cloche avec un maximum en milieu de journée. Cependant, ce maximum moyen varie entre $0,7\text{ppb.h}^{-1}$ pour la campagne MEGAPOLI été, $0,8\text{ppb.h}^{-1}$ pour la campagne MEGAPOLI hiver et $1,9\text{ppb.h}^{-1}$ pour la campagne CalNex. Ceci indique la dépendance de cette source à l'environnement dans lequel se situe l'étude.

Ces sources ont ensuite été confrontées à divers paramètres dans le but d'identifier les processus qui responsables de celle-ci. Un certain nombre de processus a ainsi pu être écarté. Au final, un processus semble expliquer la formation additionnelle d'HONO dans les trois environnements étudiés à savoir la photolyse de l'acide nitrique/nitrates adsorbés au niveau du sol en présence d'eau. Une relation entre la source observée pour la campagne CalNex et le produit de plusieurs paramètres : $J(\text{NO}_2)$, l'humidité relative et la concentration gazeuse d' HNO_3 a ainsi pu être observée.

Ce travail de thèse s'est donc appuyé sur un volet instrumental avec la participation à de nombreuses campagnes de terrain. Si d'importants résultats ont été obtenus durant ce travail, des perspectives de recherche à poursuivre dans le futur demeurent :

- Compléter l'étude sur la chimie photo-oxydante durant la campagne MEGAPOLI été entamée durant cette thèse. En effet, en plus des mesures effectuées au sol au SIRTA, des mesures aéroportées, notamment de NO_x , NO_y , O_3 et COV, ont été conduites dans le panache de l'agglomération parisienne. Il est alors possible, à partir de ces données, d'étudier le devenir des polluants photo-oxydants au sein du panache de Paris ainsi que la formation d'autres polluants du même type dans ce panache, en fonction du niveau de pollution, des conditions environnementales, et de l'âge photochimique de la masse d'air.

- Conduire des campagnes de terrain dans le même type d'environnement et dans des environnements plus propres avec des mesures de radicaux et des mesures plus importantes de composés organiques secondaires afin de tester de manière plus détaillée les méthodologies employées pour estimer les concentrations de ces composés secondaires et l'impact de cette estimation sur la modélisation des radicaux et de leur bilan. Une stratégie d'optimisation de l'estimation de ces composés pourrait notamment être envisagée à partir de ces mesures. Par exemple en couplant un modèle de boîte 0D contenant un schéma chimique détaillé avec un modèle 3D utilisé pour calculées les conditions aux limite de la boîte. Il serait alors possible d'optimiser les conditions aux limites et la procedure d'estimation des secondaires (type spin-up ou autre) dans le modèle 0D pour reproduire au mieux les concentrations mesurées de composés secondaires.
- Reconduire des campagnes de terrain dans des environnements contrastés avec une mesure de l'acide nitreux, et de l'ensemble des paramètres nécessaires à son calcul ainsi qu'avec une mesure d'acide nitrique gazeux ou déposé sur le sol, d'humidité du sol et de $J(\text{NO}_2)$ afin de confirmer le processus suspecté d'être responsable de sa source additionnelle et de valider la paramétrisation calculée pour la campagne CalNex. Des études de laboratoires pourraient également être conduites afin de caractériser ce processus.
- Tester cette paramétrisation à l'aide de modèles 3D de chimie-transport en comparant les résultats obtenus par le modèle, avec ou sans cette paramétrisation incluse, avec les mesures effectuées durant des campagnes de terrain passées ou futures.

Bibliographie

Acker, K., Moller, D., Auel, R., Wieprecht, W., and Kalass, D.: Concentrations of nitrous acid, nitric acid, nitrite and nitrate in the gas and aerosol phase at a site in the emission zone during ESCOMPTE 2001 experiment, *Atmospheric Research*, 74, 507-524, 10.1016/j.atmosres.2004.04.009, 2005.

Acker, K., Moller, D., Wieprecht, W., Meixner, F. X., Bohn, B., Gilge, S., Plass-Dulmer, C., and Berresheim, H.: Strong daytime production of OH from HNO₂ at a rural mountain site, *Geophys. Res. Lett.*, 33, 2006.

Afif, C.: L'acide nitreux atmosphérique : Implications dans la chimie en milieu urbain, Université Paris XII- Val de Marne, Université Saint-Joseph de Beyrouth, Créteil, Beyrouth, 2008.

Ait-Helal, W., Borbon A., Sauvage S., De Gouw, J. A., Colomb A., Beekmann, M., Afif C., Durand-Jolibois, R., Fronval, I., Grand, N., Leonardis T., Michoud V., Miet K., Perrier, S., Siour G., Zapf, P., Doussin J. F., Lopez M., Gros V., Freutel F., Schneider J., Crippa M., Prevot A. S. H., Baltensperger U., N. Locoge: I/VOC in sub-urban Paris: variability, origin and importance in SOA formation, to be submitted to ACPD, 2012.

Alicke, B., Geyer, A., Hofzumahaus, A., Holland, F., Konrad, S., Patz, H. W., Schafer, J., Stutz, J., Volz-Thomas, A., and Platt, U.: OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108, 10.1029/2001jd000579, 2003.

Ammann, M., Kalberer, M., Jost, D. T., Tobler, L., Rossler, E., Piguet, D., Gaggeler, H. W., and Baltensperger, U.: Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses, *Nature*, 395, 157-160, 10.1038/25965, 1998.

Atkinson, R.: Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmospheric Environment*, 34, 2063-2101, 10.1016/s1352-2310(99)00460-4, 2000.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., and Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of Ox, HO_x, NO_x and SO_x species, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1461-1738, 2004.

Aumont, B., Madronich, S., Ammann, M., Kalberer, M., Baltensperger, U., Hauglustaine, D., and Brocheton, F.: On the NO₂ plus soot reaction in the atmosphere, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104, 1729-1736, 10.1029/1998jd100023, 1999.

Aumont, B., Chervier, F., and Laval, S.: Contribution of HONO sources to the NO_x/HO_x/O₃ chemistry in the polluted boundary layer, *Atmospheric Environment*, 37, 487-498, 2003.

Badjagbo, K., Moore, S., and Sauve, S.: Real-time continuous monitoring methods for airborne VOCs, *Trac-Trends Anal. Chem.*, 26, 931-940, 10.1016/j.trac.2007.07.004, 2007.

Baldasano, J. M., Valera, E., and Jimenez, P.: Air quality data from large cities, *Sci. Total Environ.*, 307, 141-165, 10.1016/s0048-9697(02)00537-5, 2003.

Bechara, J., Borbon, A., Jambert, C., and Perros, P. E.: New off-line aircraft instrumentation for non-methane hydrocarbon measurements, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 392, 865-876, 10.1007/s00216-008-2330-3, 2008.

Bejan, I., Abd El Aal, Y., Barnes, I., Benter, T., Bohn, B., Wiesen, P., and Kleffmann, J.: The photolysis of ortho-nitrophenols: a new gas phase source of HONO, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8, 2028-2035, 10.1039/b516590c, 2006.

Berresheim, H., Elste, T., Plass-Dulmer, C., Eisele, F. L., and Tanner, D. J.: Chemical ionization mass spectrometer for long-term measurements of atmospheric OH and H₂SO₄, *International Journal of Mass Spectrometry*, 202, 91-109, 2000.

Bey, I., Aumont, B., and Toupance, G.: A modeling study of the nighttime radical chemistry in the lower continental troposphere 2. Origin and evolution of HOx, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 106, 9991-10001, 10.1029/2000jd900348, 2001.

Bloss, C., Wagner, V., Jenkin, M. E., Volkamer, R., Bloss, W. J., Lee, J. D., Heard, D. E., Wirtz, K., Martin-Reviejo, M., Rea, G., Wenger, J. C., and Pilling, M. J.: Development of a detailed chemical mechanism (MCMv3.1) for the atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 641-664, 2005.

Bloss, W. J., Camredon, M., Lee, J. D., Heard, D. E., Plane, J. M. C., Saiz-Lopez, A., Bauguette, S. J. B., Salmon, R. A., and Jones, A. E.: Coupling of HO(x), NO(x) and halogen chemistry in the antarctic boundary layer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 10187-10209, 10.5194/acp-10-10187-2010, 2010.

Bohn, B., Corlett, G. K., Gillmann, M., Sanghavi, S., Stange, G., Tensing, E., Vrekoussis, M., Bloss, W. J., Clapp, L. J., Kortner, M., Dorn, H. P., Monks, P. S., Platt, U., Plass-Dulmer, C., Mihalopoulos, N., Heard, D. E., Clemitshaw, K. C., Meixner, F. X., Prevot, A. S. H., and Schmitt, R.: Photolysis frequency measurement techniques: results of a comparison within the ACCENT project, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 5373-5391, 2008.

Borbon, A., Fontaine, H., Locoge, N., Veillerot, M., and Galloo, J. C.: Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air - Part I: source identification, *Atmospheric Environment*, 37, 4051-4064, 10.1016/s1352-2310(03)00525-9, 2003.

Brasseur, G. P., Hauglustaine, D. A., Walters, S., Rasch, P. J., Muller, J. F., Granier, C., and Tie, X. X.: MOZART, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers 1. Model description, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 103, 28265-28289, 1998.

Brauers, T., Hausmann, M., Bister, A., Kraus, A., and Dorn, H. P.: OH radicals in the boundary layer of the Atlantic Ocean 1. Measurements by long-path laser absorption spectroscopy, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 106, 7399-7414, 10.1029/2000jd900679, 2001.

California Air Resources Board: THE OZONE WEEKEND EFFECT IN CALIFORNIA, Planning and Technical Support Division and Research Division, Sacramento, CA, 2003.

Calvert, J. G.: The impact of the photochemistry on the global atmospheric budget, *IUPAC Pub., Blackwell SC. Pub.*, 16-28, 1993.

Calvert, J. G., Yarwood, G., and Dunker, A. M.: AN EVALUATION OF THE MECHANISM OF NITROUS-ACID FORMATION IN THE URBAN ATMOSPHERE, *Research on Chemical Intermediates*, 20, 463-502, 10.1163/156856794x00423, 1994.

Calvert, J. G., Atkinson, R., Kerr, J. A., Madronich, S., Moortgat, G. K., Wallington, T. J., and Yarwood, G.: The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes, *Oxford University Press*, Oxford, 2000.

Carslaw, N., Creasey, D. J., Heard, D. E., Lewis, A. C., McQuaid, J. B., Pilling, M. J., Monks, P. S., Bandy, B. J., and Penkett, S. A.: Modeling OH, HO₂, and RO₂ radicals in the marine boundary layer -

1. Model construction and comparison with field measurements, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104, 30241-30255, 1999a.

Carshaw, N., Jacobs, P. J., and Pilling, M. J.: Modeling OH, HO₂, and RO₂ radicals in the marine boundary layer 2. Mechanism reduction and uncertainty analysis, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104, 30257-30273, 1999b.

Carshaw, N., Creasey, D. J., Harrison, D., Heard, D. E., Hunter, M. C., Jacobs, P. J., Jenkin, M. E., Lee, J. D., Lewis, A. C., Pilling, M. J., Saunders, S. M., and Seakins, P. W.: OH and HO₂ radical chemistry in a forested region of north-western Greece, *Atmospheric Environment*, 35, 4725-4737, 2001.

Carshaw, N., Creasey, D. J., Heard, D. E., Jacobs, P. J., Lee, J. D., Lewis, A. C., McQuaid, J. B., Pilling, M. J., Bauguette, S., Penkett, S. A., Monks, P. S., and Salisbury, G.: Eastern Atlantic Spring Experiment 1997 (EASE97) - 2. Comparisons of model concentrations of OH, HO₂, and RO₂ with measurements, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107, 2002.

Carter, W. P. L.: Development of a condensed SAPRC-07 chemical mechanism, *Atmospheric Environment*, 44, 5336-5345, 10.1016/j.atmosenv.2010.01.024, 2010.

Colin, P.: Etude des nitrates organiques dans la basse troposphère océanique et continentale, LISA, Université Paris XII, Créteil, 1997.

Cotte, H.: Développement d'une technique spectroradiométrique pour la détermination expérimentale des fréquences de photolyse troposphérique: Application au bilan photostationnaire de radicaux libres des campagnes FieldVOC., U.F.R de Chimie, Université Paris VII - Denis Diderot, Paris, 52-118 pp., 1995.

Cox, R. A., Derwent, R. G., and Williams, M. R.: ATMOSPHERIC PHOTO-OXIDATION REACTIONS - RATES, REACTIVITY, AND MECHANISM FOR REACTION OF ORGANIC-COMPOUNDS WITH HYDROXYL RADICALS, *Environmental Science & Technology*, 14, 57-61, 10.1021/es60161a007, 1980.

Creasey, D. J., Heard, D. E., and Lee, J. D.: OH and HO₂ measurements in a forested region of north-western Greece, *Atmospheric Environment*, 35, 4713-4724, 2001.

Creasey, D. J., Heard, D. E., and Lee, J. D.: Eastern Atlantic Spring Experiment 1997 (EASE97) 1. Measurements of OH and HO₂ concentrations at Mace Head, Ireland, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107, 2002.

Criegee, R.: MECHANISM OF OZONOLYSIS, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, 14, 745-752, 10.1002/anie.197507451, 1975.

Delmas, R., Mégie, G., Peuch, V. H.: *Physique et Chimie de l'Atmosphère*, edited by: Belin, Paris, 2005.

Derwent, R. G.: The influence of human activities on the distribution of hydroxyl radicals in the troposphere, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 354, 501-531, 1996.

Detournay, A., Sauvage, S., Locoge, N., Gaudion, V., Leonardis, T., Fronval, I., Kaluzny, P., and Galloo, J. C.: Development of a sampling method for the simultaneous monitoring of straight-chain alkanes, straight-chain saturated carbonyl compounds and monoterpenes in remote areas, *Journal of Environmental Monitoring*, 13, 983-990, 2011.

Dibb, J. E., Talbot, R. W., Munger, J. W., Jacob, D. J., and Fan, S. M.: Air-snow exchange of HNO_3 and NO_y at Summit, Greenland, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 103, 3475-3486, 10.1029/97jd03132, 1998.

Dibb, J. E., Huey, L. G., Slusher, D. L., and Tanner, D. J.: Soluble reactive nitrogen oxides at South Pole during ISCAT 2000, *Atmospheric Environment*, 38, 5399-5409, 10.1016/j.atmosenv.2003.01.001, 2004.

Donahue, N. M., Kroll, J. H., Anderson, J. G., and Demerjian, K. L.: Direct observation of OH production from the ozonolysis of olefins, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 59-62, 1998.

Dorn, H. P., Brandenburger, U., Brauers, T., and Hausmann, H.: A NEW IN-SITU LASER LONG-PATH ABSORPTION INSTRUMENT FOR THE MEASUREMENT OF TROPOSPHERIC OH RADICALS, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 52, 3373-3380, 10.1175/1520-0469(1995)052<3373:anisll>2.0.co;2, 1995.

Duan, J. C., Tan, J. H., Yang, L., Wu, S., and Hao, J. M.: Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing, *Atmospheric Research*, 88, 25-35, 10.1016/j.atmosres.2007.09.004, 2008.

Dunlea, E. J., and Ravishankara, A. R.: Measurement of the rate coefficient for the reaction of $\text{O}((1)\text{D})$ with H_2O and re-evaluation of the atmospheric OH production rate, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 3333-3340, 2004a.

Dunlea, E. J., and Ravishankara, A. R.: Kinetic studies of the reactions of $\text{O}((1)\text{D})$ with several atmospheric molecules, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 2152-2161, 2004b.

Dunlea, E. J., Herndon, S. C., Nelson, D. D., Volkamer, R. M., San Martini, F., Sheehy, P. M., Zahniser, M. S., Shorter, J. H., Wormhoudt, J. C., Lamb, B. K., Allwine, E. J., Gaffney, J. S., Marley, N. A., Grutter, M., Marquez, C., Blanco, S., Cardenas, B., Retama, A., Villegas, C. R. R., Kolb, C. E., Molina, L. T., and Molina, M. J.: Evaluation of nitrogen dioxide chemiluminescence monitors in a polluted urban environment, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2691-2704, 2007.

Dusanter, S., Vimal, D., and Stevens, P. S.: Technical note: Measuring tropospheric OH and HO_2 by laser-induced fluorescence at low pressure. A comparison of calibration techniques, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 321-340, 2008.

Dusanter, S., Vimal, D., Stevens, P. S., Volkamer, R., and Molina, L. T.: Measurements of OH and HO_2 concentrations during the MCMA-2006 field campaign - Part 1: Deployment of the Indiana University laser-induced fluorescence instrument, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 1665-1685, 2009a.

Dusanter, S., Vimal, D., Stevens, P. S., Volkamer, R., Molina, L. T., Baker, A., Meinardi, S., Blake, D., Sheehy, P., Merten, A., Zhang, R., Zheng, J., Fortner, E. C., Junkermann, W., Dubey, M., Rahn, T., Eichinger, B., Lewandowski, P., Prueger, J., and Holder, H.: Measurements of OH and HO_2 concentrations during the MCMA-2006 field campaign - Part 2: Model comparison and radical budget, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 6655-6675, 2009b.

Ehhalt, D. H., and Rohrer, F.: Dependence of the OH concentration on solar UV, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105, 3565-3571, 2000.

Eisele, F. L., and Tanner, D. J.: ION-ASSISTED TROPOSPHERIC OH MEASUREMENTS, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 96, 9295-9308, 10.1029/91jd00198, 1991.

Eisele, F. L., Mount, G. H., Tanner, D., Jefferson, A., Shetter, R., Harder, J. W., and Williams, E. J.: Understanding the production and interconversion of the hydroxyl radical during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 102, 6457-6465, 1997.

Elshorbany, Y. F., Kurtenbach, R., Wiesen, P., Lissi, E., Rubio, M., Villena, G., Gramsch, E., Rickard, A. R., Pilling, M. J., and Kleffmann, J.: Oxidation capacity of the city air of Santiago, Chile, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 2257-2273, 2009.

Emmerson, K. M., Carslaw, N., Carpenter, L. J., Heard, D. E., Lee, J. D., and Pilling, M. J.: Urban atmospheric chemistry during the PUMA campaign 1: Comparison of modelled OH and HO₂ concentrations with measurements, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 52, 143-164, 2005a.

Emmerson, K. M., Carslaw, N., and Pilling, M. J.: Urban atmospheric chemistry during the PUMA campaign 2: Radical budgets for OH, HO₂ and RO₂, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 52, 165-183, 2005b.

Emmerson, K. M., Carslaw, N., Carslaw, D. C., Lee, J. D., McFiggans, G., Bloss, W. J., Gravestock, T., Heard, D. E., Hopkins, J., Ingham, T., Pilling, M. J., Smith, S. C., Jacob, M., and Monks, P. S.: Free radical modelling studies during the UK TORCH Campaign in Summer 2003, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 167-181, 2007.

Faloona, I. C., Tan, D., Leshner, R. L., Hazen, N. L., Frame, C. L., Simpas, J. B., Harder, H., Martinez, M., Di Carlo, P., Ren, X. R., and Brune, W. H.: A laser-induced fluorescence instrument for detecting tropospheric OH and HO₂: Characteristics and calibration, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 47, 139-167, 10.1023/B:JOCH.0000021036.53185.0e, 2004.

Febo, A., Perrino, C., Gherardi, M., and Sparapani, R.: EVALUATION OF A HIGH-PURITY AND HIGH-STABILITY CONTINUOUS GENERATION SYSTEM FOR NITROUS-ACID, *Environmental Science & Technology*, 29, 2390-2395, 10.1021/es00009a035, 1995.

Fehsenfeld, F. C., Dickerson, R. R., Hubler, G., Luke, W. T., Nunnermacker, L. J., Williams, E. J., Roberts, J. M., Calvert, J. G., Curran, C. M., Delany, A. C., Eubank, C. S., Fahey, D. W., Fried, A., Gandrud, B. W., Langford, A. O., Murphy, P. C., Norton, R. B., Pickering, K. E., and Ridley, B. A.: A GROUND-BASED INTERCOMPARISON OF NO, NO_x, AND NO_y MEASUREMENT TECHNIQUES, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 92, 14710-14722, 10.1029/JD092iD12p14710, 1987.

Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N.: *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, edited by: PRESS, A., San Diego, 2000.

Finlayson-Pitts, B. J., Wingen, L. M., Sumner, A. L., Syomin, D., and Ramazan, K. A.: The heterogeneous hydrolysis of NO₂ in laboratory systems and in outdoor and indoor atmospheres: An integrated mechanism, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5, 223-242, 10.1039/b208564j, 2003.

Freney, E. e. a.: Chemical evolution of aerosol particles inside an urban plume: airborne study in the outflow of Paris during MEGAPOLI, ACP, in preparation, 2012.

Freutel, F., Schneider, J., Drewnick, F., Von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Sarda-Estève, R., Burkhardt, J. F., Eckhardt, S., Stohl, A., Gros, V., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J. F., Borbon, A., Haeffelin, M., Morille, Y., Beekmann, M., Borrmann, S.: Aerosol particle measurements at three stationary sites in the megacity of Paris during summer 2009: Meteorology and air mass origin dominate aerosol particle composition and size distribution, to be submitted to ACPD, 2012.

Friedfeld, S., Fraser, M., Ensor, K., Tribble, S., Rehle, D., Leleux, D., and Tittel, F.: Statistical analysis of primary and secondary atmospheric formaldehyde, *Atmospheric Environment*, 36, 4767-4775, 10.1016/s1352-2310(02)00558-7, 2002.

Fuchs, H., Holland, F., and Hofzumahaus, A.: Measurement of tropospheric RO(2) and HO(2) radicals by a laser-induced fluorescence instrument, *Review of Scientific Instruments*, 79, 10.1063/1.29687121, 2008.

Fuchs, H., Bohn, B., Hofzumahaus, A., Holland, F., Lu, K. D., Nehr, S., Rohrer, F., and Wahner, A.: Detection of HO₂ by laser-induced fluorescence: calibration and interferences from RO₂ radicals, *Atmospheric Measurement Techniques*, 4, 1209-1225, 10.5194/amt-4-1209-2011, 2011.

Gaffney, J. S., Bornick, R. M., Chen, Y. H., and Marley, N. A.: Capillary gas chromatographic analysis of nitrogen dioxide and PANs with luminol chemiluminescent detection, *Atmospheric Environment*, 32, 1445-1454, 10.1016/s1352-2310(97)00098-8, 1998.

George, L. A., Hard, T. M., and O'Brien, R. J.: Measurement of free radicals OH and HO₂ in Los Angeles smog, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104, 11643-11655, 1999.

George, C., Strekowski, R. S., Kleffmann, J., Stemmler, K., and Ammann, M.: Photoenhanced uptake of gaseous NO₂ on solid-organic compounds: a photochemical source of HONO?, *Faraday Discuss.*, 130, 195-210, 10.1039/b417888m, 2005.

Gerboles, M., Lagler, F., Rembges, D., and Brun, C.: Assessment of uncertainty of NO₂ measurements by the chemiluminescence method and discussion of the quality objective of the NO₂ European Directive, *Journal of Environmental Monitoring*, 5, 529-540, 10.1039/b302358c, 2003.

Gershenzon, Y. M., Grigorieva, V. M., Ivanov, A. V., and Remorov, R. G.: O-3 and OH sensitivity to heterogeneous sinks of HO_x and CH₃O₂ on aerosol particles, *Faraday Discuss.*, 100, 83-100, 1995.

Geyer, A., Bachmann, K., Hofzumahaus, A., Holland, F., Konrad, S., Klupfel, T., Patz, H. W., Perner, D., Mihelcic, D., Schafer, H. J., Volz-Thomas, A., and Platt, U.: Nighttime formation of peroxy and hydroxyl radicals during the BERLIOZ campaign: Observations and modeling studies, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108, 10.1029/2001jd000656, 2003.

Granier, C., Bessagnet, B., Bond, T., D'Angiola, A., van der Gon, H. D., Frost, G. J., Heil, A., Kaiser, J. W., Kinne, S., Klimont, Z., Kloster, S., Lamarque, J. F., Lioussé, C., Masui, T., Meleux, F., Mieville, A., Ohara, T., Raut, J. C., Riahi, K., Schultz, M. G., Smith, S. J., Thompson, A., van Aardenne, J., van der Werf, G. R., and van Vuuren, D. P.: Evolution of anthropogenic and biomass burning emissions of air pollutants at global and regional scales during the 1980-2010 period, *Climatic Change*, 109, 163-190, 10.1007/s10584-011-0154-1, 2011.

Griffin, R. J., Beckman, P. J., Talbot, R. W., Sive, B. C., and Varner, R. K.: Deviations from ozone photostationary state during the International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation 2004 campaign: Use of measurements and photochemical modeling to assess potential causes, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112, 10.1029/2006jd007604, 2007.

Grosjean, D., and Harrison, J.: RESPONSE OF CHEMI-LUMINESCENCE NO_x ANALYZERS AND ULTRAVIOLET OZONE ANALYZERS TO ORGANIC AIR-POLLUTANTS, *Environmental Science & Technology*, 19, 862-865, 10.1021/es00139a016, 1985.

Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., and Zimmerman, P.: A GLOBAL-MODEL OF NATURAL VOLATILE ORGANIC-COMPOUND

EMISSIONS, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 100, 8873-8892, 10.1029/94jd02950, 1995.

Guenther, A., Geron, C., Pierce, T., Lamb, B., Harley, P., and Fall, R.: Natural emissions of non-methane volatile organic compounds; carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America, *Atmospheric Environment*, 34, 2205-2230, 10.1016/s1352-2310(99)00465-3, 2000.

Haefelin, M., Barthes, L., Bock, O., Boitel, C., Bony, S., Bouniol, D., Chepfer, H., Chiriaco, M., Cuesta, J., Delanoe, J., Drobinski, P., Dufresne, J. L., Flamant, C., Grall, M., Hodzic, A., Hourdin, F., Lapouge, R., Lemaître, Y., Mathieu, A., Morille, Y., Naud, C., Noel, V., O'Hirok, W., Pelon, J., Pietras, C., Protat, A., Romand, B., Scialom, G., and Vautard, R.: SIRTa, a ground-based atmospheric observatory for cloud and aerosol research, *Annales Geophysicae*, 23, 253-275, 2005.

Haefelin, M., Angelini, F., Morille, Y., Martucci, G., Frey, S., Gobbi, G. P., Lolli, S., O'Dowd, C. D., Sauvage, L., Xueref-Remy, I., Wastine, B., and Feist, D. G.: Evaluation of Mixing-Height Retrievals from Automatic Profiling Lidars and Ceilometers in View of Future Integrated Networks in Europe, *Boundary-Layer Meteorology*, 143, 49-75, 10.1007/s10546-011-9643-z, 2012.

Hak, C., Pundt, I., Trick, S., Kern, C., Platt, U., Dommén, J., Ordonez, C., Prevot, A. S. H., Junkermann, W., Astorga-Llorens, C., Larsen, B. R., Mellqvist, J., Strandberg, A., Yu, Y., Galle, B., Kleffmann, J., Lorzer, J. C., Braathén, G. O., and Volkamer, R.: Intercomparison of four different in-situ techniques for ambient formaldehyde measurements in urban air, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2881-2900, 2005.

Hanke, M., Uecker, J., Reiner, T., and Arnold, F.: Atmospheric peroxy radicals: ROXMAS, a new mass-spectrometric methodology for speciated measurements of HO₂ and Sigma RO₂ and first results, *International Journal of Mass Spectrometry*, 213, 91-99, 10.1016/s1387-3806(01)00548-6, 2002.

Hard, T. M., O'Brien, R. J., Cook, T. B., and Tsongas, G. A.: INTERFERENCE SUPPRESSION IN HO FLUORESCENCE DETECTION, *Applied Optics*, 18, 3216-3217, 10.1364/ao.18.003216, 1979.

Hasel, M., Kottmeier, C., Corsmeier, U., and Wieser, A.: Airborne measurements of turbulent trace gas fluxes and analysis of eddy structure in the convective boundary layer over complex terrain, *Atmospheric Research*, 74, 381-402, 10.1016/j.atmosres.2004.06.010, 2005.

Hayden, K. L., Anlauf, K. G., Hastie, D. R., and Bottenheim, J. W.: Partitioning of reactive atmospheric nitrogen oxides at an elevated site in southern Quebec, Canada, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108, 10.1029/2002jd003188, 2003.

Heard, D. E., and Pilling, M. J.: Measurement of OH and HO₂ in the troposphere, *Chem. Rev.*, 103, 5163-5198, 2003.

Heland, J., Kleffmann, J., Kurtenbach, R., and Wiesen, P.: A new instrument to measure gaseous nitrous acid (HONO) in the atmosphere, *Environmental Science & Technology*, 35, 3207-3212, 10.1021/es000303t, 2001.

Hirokawa, J., Kato, T., and Mafune, F.: In Situ Measurements of Atmospheric Nitrous Acid by Chemical Ionization Mass Spectrometry Using Chloride Ion Transfer Reactions, *Anal. Chem.*, 81, 8380-8386, 10.1021/ac901117b, 2009.

Hofzumahaus, A., Rohrer, F., Lu, K. D., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C. C., Fuchs, H., Holland, F., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Lou, S. R., Shao, M., Zeng, L. M., Wahner, A., and Zhang, Y. H.: Amplified Trace Gas Removal in the Troposphere, *Science*, 324, 1702-1704, 2009.

Holland, F., Hofzumahaus, A., Schafer, R., Kraus, A., and Patz, H. W.: Measurements of OH and HO₂ radical concentrations and photolysis frequencies during BERLIOZ, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108, 2003.

Honrath, R. E., Lu, Y., Peterson, M. C., Dibb, J. E., Arsenault, M. A., Cullen, N. J., and Steffen, K.: Vertical fluxes of NO_x, HONO, and HNO₃ above the snowpack at Summit, Greenland, *Atmospheric Environment*, 36, 2629-2640, 10.1016/s1352-2310(02)00132-2, 2002.

Huang, G., Zhou, X. L., Deng, G. H., Qiao, H. C., and Civerolo, K.: Measurements of atmospheric nitrous acid and nitric acid, *Atmospheric Environment*, 36, 2225-2235, 10.1016/s1352-2310(02)00170-x, 2002.

Huber, J. R.: Photochemistry of molecules relevant to the atmosphere: Photodissociation of nitric acid in the gas phase, *Chemphyschem*, 5, 1663-1669, 10.1002/cphc.200400071, 2004.

Hutchinson, G. L., Yang, W. X., and Andre, C. E.: Overcoming humidity dependence of the chromium trioxide converter used in luminol-based nitric oxide detection, *Atmospheric Environment*, 33, 141-145, 1999.

Jacob, D. J.: Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone, *Atmospheric Environment*, 34, 2131-2159, 2000.

Jacobi, H. W., and Hilker, B.: A mechanism for the photochemical transformation of nitrate in snow, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 185, 371-382, 10.1016/j.jphotochem.2006.06.039, 2007.

Jenkin, M. E., Cox, R. A., and Williams, D. J.: LABORATORY STUDIES OF THE KINETICS OF FORMATION OF NITROUS-ACID FROM THE THERMAL-REACTION OF NITROGEN-DIOXIDE AND WATER-VAPOR, *Atmospheric Environment*, 22, 487-498, 10.1016/0004-6981(88)90194-1, 1988.

Jenkin, M. E., Saunders, S. M., Wagner, V., and Pilling, M. J.: Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 181-193, 2003.

Kalberer, M., Ammann, M., Arens, F., Gaggeler, H. W., and Baltensperger, U.: Heterogeneous formation of nitrous acid (HONO) on soot aerosol particles, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104, 13825-13832, 10.1029/1999jd900141, 1999.

Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., and Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1053-1123, 2005.

Kanaya, Y., Matsumoto, J., Kato, S., and Akimoto, H.: Behavior of OH and HO₂ radicals during the Observations at a Remote Island of Okinawa (ORION99) field campaign 2. Comparison between observations and calculations, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 106, 24209-24223, 2001.

Kanaya, Y., Cao, R. Q., Akimoto, H., Fukuda, M., Komazaki, Y., Yokouchi, Y., Koike, M., Tanimoto, H., Takegawa, N., and Kondo, Y.: Urban photochemistry in central Tokyo: 1. Observed and modeled OH and HO₂ radical concentrations during the winter and summer of 2004, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112, 2007.

Kanaya, Y., Hofzumahaus, A., Dorn, H. P., Brauers, T., Fuchs, H., Holland, F., Rohrer, F., Bohn, B., Tillmann, R., Wegener, R., Wahner, A., Kajii, Y., Miyamoto, K., Nishida, S., Watanabe, K., Yoshino, A., Kubistin, D., Martinez, M., Rudolf, M., Harder, H., Berresheim, H., Elste, T., Plass-Dulmer, C., Stange, G., Kleffmann, J., Elshorbany, Y., and Schurath, U.: Comparisons of observed and modeled OH and HO₂ concentrations during the ambient measurement period of the HO(x)Comp field campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 2567-2585, 10.5194/acp-12-2567-2012, 2012.

Kato, S., Sato, T., and Kajii, Y.: "A method to estimate the contribution of unidentified VOCs to OH reactivity", *Atmospheric Environment*, 45, 5531-5539, 10.1016/j.atmosenv.2011.05.074, 2011.

Kelly, T. J., and Fortune, C. R.: CONTINUOUS MONITORING OF GASEOUS FORMALDEHYDE USING AN IMPROVED FLUORESCENCE APPROACH, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 54, 249-263, 10.1080/03067319408034093, 1994.

Kerdouci, D.: Etude de la chimie radicalaire en lien avec la chimie photo-oxydante: Cas d'une campagne de fermeture chimique en région parisienne, Rapport de M2, LISA, Université Paris XII, 2008.

Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., and Littlejohn, D.: Measurement of nitrous acid in motor vehicle exhaust, *Environmental Science & Technology*, 30, 2843-2849, 10.1021/es960135y, 1996.

Kleffmann, J., Becker, K. H., and Wiesen, P.: Heterogeneous NO₂ conversion processes on acid surfaces: Possible atmospheric implications, *Atmospheric Environment*, 32, 2721-2729, 10.1016/s1352-2310(98)00065-x, 1998.

Kleffmann, J. B., K.H. ; Lackhoff, M. ; Wiesen, P.: Heterogeneous conversion of NO₂ on carbonaceous surfaces, *phys Chem Chem Phys*, 1, 5443-5450, 1999.

Kleffmann, J., Heland, J., Kurtenbach, R., Lorzer, J., and Wiesen, P.: A new instrument (LOPAP) for the detection of nitrous acid (HONO), *Environmental Science and Pollution Research*, 48-54, 2002.

Kleffmann, J., Benter, T., and Wiesen, P.: Heterogeneous reaction of nitric acid with nitric oxide on glass surfaces under simulated atmospheric conditions, *Journal of Physical Chemistry A*, 108, 5793-5799, 10.1021/jp040184u, 2004.

Kleffmann, J., Gavriloi, T., Hofzumahaus, A., Holland, F., Koppmann, R., Rupp, L., Schlosser, E., Siese, M., and Wahner, A.: Daytime formation of nitrous acid: A major source of OH radicals in a forest, *Geophys. Res. Lett.*, 32, 10.1029/2005gl022524, 2005.

Kleffmann, J., and Wiesen, P.: Heterogeneous conversion of NO₂ and NO on HNO₃ treated soot surfaces: atmospheric implications, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 77-83, 2005.

Kleffmann, J., Lorzer, J. C., Wiesen, P., Kern, C., Trick, S., Volkamer, R., Rodenas, M., and Wirtz, K.: Intercomparison of the DOAS and LOPAP techniques for the detection of nitrous acid (HONO), *Atmospheric Environment*, 40, 3640-3652, 10.1016/j.atmosenv.2006.03.027, 2006.

Kleffmann, J.: Daytime sources of nitrous acid (HONO) in the atmospheric boundary layer, *Chemphyschem*, 8, 1137-1144, 2007.

Kukui, A., Ancellet, G., and Le Bras, G.: Chemical ionisation mass spectrometer for measurements of OH and Peroxy radical concentrations in moderately polluted atmospheres, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 61, 133-154, 2008.

Kukui, A., Legrand, M., Ancellet, G., Gros, V., Bekki, S., Sarda-Estève, R., Loisil, R., and Preunkert, S.: Measurements of OH and RO₂ radicals at the coastal Antarctic site of Dumont d'Urville (East

Antarctica) in summer 2010-2011, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 117, 10.1029/2012jd017614, 2012.

Kurtenbach, R., Becker, K. H., Gomes, J. A. G., Kleffmann, J., Lorzer, J. C., Spittler, M., Wiesen, P., Ackermann, R., Geyer, A., and Platt, U.: Investigations of emissions and heterogeneous formation of HONO in a road traffic tunnel, *Atmospheric Environment*, 35, 3385-3394, 10.1016/s1352-2310(01)00138-8, 2001.

Lammel, G., and Cape, J. N.: Nitrous acid and nitrite in the atmosphere, *Chemical Society Reviews*, 25, 361-+, 10.1039/cs9962500361, 1996.

Lawrence, M. G., Butler, T. M., Steinkamp, J., Gurjar, B. R., and Lelieveld, J.: Regional pollution potentials of megacities and other major population centers, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 3969-3987, 2007.

Le Cloirec, P.: Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement, Lavoisier TEC & DOC, Paris, 1998.

Legreid, G., Loov, J. B., Staehelin, J., Hueglin, C., Hill, M., Buchmann, B., Prevot, A. S. H., and Reimann, S.: Oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) at an urban background site in Zurich (Europe): Seasonal variation and source allocation, *Atmospheric Environment*, 41, 8409-8423, 10.1016/j.atmosenv.2007.07.026, 2007.

Leighton, P. A.: Photochemistry of air pollution, Academic, San Diego, California, 1961,

Levy, H.: Photochemistry of the lower troposphere, *Planet. Space Sci*, 20, 919-935, 1972.

Li, S. P., Matthews, J., and Sinha, A.: Atmospheric hydroxyl radical production from electronically excited NO₂ and H₂O, *Science*, 319, 1657-1660, 10.1126/science.1151443, 2008.

Li, X., Brauers, T., Haseler, R., Bohn, B., Fuchs, H., Hofzumahaus, A., Holland, F., Lou, S., Lu, K. D., Rohrer, F., Hu, M., Zeng, L. M., Zhang, Y. H., Garland, R. M., Su, H., Nowak, A., Wiedensohler, A., Takegawa, N., Shao, M., and Wahner, A.: Exploring the atmospheric chemistry of nitrous acid (HONO) at a rural site in Southern China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 1497-1513, 10.5194/acp-12-1497-2012, 2012.

Lightfoot, P. D., Cox, R. A., Crowley, J. N., Destriau, M., Hayman, G. D., Jenkin, M. E., Moortgat, G. K., and Zabel, F.: ORGANIC PEROXY-RADICALS - KINETICS, SPECTROSCOPY AND TROPOSPHERIC CHEMISTRY, *Atmospheric Environment Part a-General Topics*, 26, 1805-1961, 10.1016/0960-1686(92)90423-i, 1992.

Lindinger, W., Hansel, A., and Jordan, A.: On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) - Medical applications, food control and environmental research, *International Journal of Mass Spectrometry*, 173, 191-241, 10.1016/s0168-1176(97)00281-4, 1998.

Lindinger, W., Hansel, A., and Jordan, A.: Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels, *Chemical Society Reviews*, 27, 347-354, 10.1039/a827347z, 1998.

Littlejohn, D., Wang, Y. Z., and Chang, S. G.: OXIDATION OF AQUEOUS SULFITE ION BY NITROGEN-DIOXIDE, *Environmental Science & Technology*, 27, 2162-2167, 10.1021/es00047a024, 1993.

Liu, S. C., Trainer, M., Carroll, M. A., Hubler, G., Montzka, D. D., Norton, R. B., Ridley, B. A., Walega, J. G., Atlas, E. L., Heikes, B. G., Huebert, B. J., and Warren, W.: A STUDY OF THE

PHOTOCHEMISTRY AND OZONE BUDGET DURING THE MAUNA-LOA-OBSERVATORY PHOTOCHEMISTRY EXPERIMENT, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 97, 10463-10471, 1992.

Liu, Z., Y. Wang, D. Gu, C. Zhao, L. G. Huey, R. Stickel, J. Liao, M. Shao, T. Zhu, L. Zeng, A. Amoroso, F. Costabile, C.-C. Chang, and S.-C. Liu: Summertime photochemistry during CAREBeijing-2007: RO x budgets and O₃ formation, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 4679-4717, 2012.

Lu, K. D., Rohrer, F., Holland, F., Fuchs, H., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C. C., Haseler, R., Hu, M., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Lou, S. R., Nehr, S., Shao, M., Zeng, L. M., Wahner, A., Zhang, Y. H., and Hofzumahaus, A.: Observation and modelling of OH and HO₂ concentrations in the Pearl River Delta 2006: a missing OH source in a VOC rich atmosphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 1541-1569, 10.5194/acp-12-1541-2012, 2012.

Madronich, S., McKenzie, R. L., Bjorn, L. O., and Caldwell, M. M.: Changes in biologically active ultraviolet radiation reaching the Earth's surface, *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology*, 46, 5-19, 1998.

Mannschreck, K., Gilge, S., Plass-Duelmer, C., Fricke, W., and Berresheim, H.: Assessment of the applicability of NO-NO₂-O₃ photostationary state to long-term measurements at the Hohenpeissenberg GAW Station, Germany, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 1265-1277, 2004.

Marley, N. A., Gaffney, J. S., White, R. V., Rodriguez-Cuadra, L., Herndon, S. E., Dunlea, E., Volkamer, R. M., Molina, L. T., and Molina, M. J.: Fast gas chromatography with luminol chemiluminescence detection for the simultaneous determination of nitrogen dioxide and peroxyacetyl nitrate in the atmosphere, *Review of Scientific Instruments*, 75, 4595-4605, 10.1063/1.1805271, 2004.

Marr, L. C., and Harley, R. A.: Spectral analysis of weekday-weekend differences in ambient ozone, nitrogen oxide, and non-methane hydrocarbon time series in California, *Atmospheric Environment*, 36, 2327-2335, 10.1016/s1352-2310(02)00188-7, 2002.

Matsumoto, J., Kosugi, N., Nishiyama, A., Isozaki, R., Sadanaga, Y., Kato, S., Bandow, H., and Kajii, Y.: Examination on photostationary state of NO_x in the urban atmosphere in Japan, *Atmospheric Environment*, 40, 3230-3239, 10.1016/j.atmosenv.2006.02.002, 2006.

McKeen, S. A., Hsie, E. Y., Trainer, M., Tallamraju, R., and Liu, S. C.: A REGIONAL MODEL STUDY OF THE OZONE BUDGET IN THE EASTERN UNITED-STATES, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 96, 10809-10845, 10.1029/91jd00052, 1991.

McKenzie, R. L., Aucamp, P. J., Bais, A. F., Bjorn, L. O., and Ilyas, M.: Changes in biologically-active ultraviolet radiation reaching the Earth's surface, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 6, 218-231, 2007.

Menut, L., Vautard, R., Flamant, C., Abonne, C., Beekmann, M., Chazette, P., Flamant, P. H., Gombert, D., Guedalia, D., Kley, D., Lefebvre, M. P., Lossec, B., Martin, D., Megie, G., Perros, P., Sicard, M., and Toupance, G.: Measurements and modelling of atmospheric pollution over the Paris area: an overview of the ESQUIF Project, *Annales Geophysicae-Atmospheres Hydrospheres and Space Sciences*, 18, 1467-1481, 10.1007/s00585-000-1467-y, 2000.

Michoud, V.: Validation de la mesure des espèces azotées (NO_y) par différentes techniques environnementales, rapport de master 2, LISA, Université Paris Est Creteil, 2009.

Michoud, V., Kukui, A., Camredon, M., Colomb, A., Borbon, A., Miet, K., Aumont, B., Beekmann, M., Durand-Jolibois, R., Perrier, S., Zapf, P., Siour, G., Ait-Helal, W., Locoge, N., Sauvage, S., Gros,

V., Afif, C., Furger, M., Ancellet, G., and Doussin, J. F.: Radical budget analysis in a suburban European site during the MEGAPOLI summer field campaign, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 15883-15943, 2012.

Mihelcic, D., Holland, F., Hofzumahaus, A., Hoppe, L., Konrad, S., Musgen, P., Patz, H. W., Schafer, H. J., Schmitz, T., Volz-Thomas, A., Bachmann, K., Schlomski, S., Platt, U., Geyer, A., Alicke, B., and Moortgat, G. K.: Peroxy radicals during BERLIOZ at Pabstthum: Measurements, radical budgets and ozone production, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108, 2003.

Molina, M. J., and Molina, L. T.: Megacities and atmospheric pollution, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 54, 644-680, 2004.

Molina, L. T., Kolb, C. E., de Foy, B., Lamb, B. K., Brune, W. H., Jimenez, J. L., Ramos-Villegas, R., Sarmiento, J., Paramo-Figueroa, V. H., Cardenas, B., Gutierrez-Avedoy, V., and Molina, M. J.: Air quality in North America's most populous city - overview of the MCMA-2003 campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2447-2473, 2007.

Molina, L. T., Madronich, S., Gaffney, J. S., Apel, E., de Foy, B., Fast, J., Ferrare, R., Herndon, S., Jimenez, J. L., Lamb, B., Osornio-Vargas, A. R., Russell, P., Schauer, J. J., Stevens, P. S., Volkamer, R., and Zavala, M.: An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 8697-8760, 10.5194/acp-10-8697-2010, 2010.

Monks, P. S.: Gas-phase radical chemistry in the troposphere, *Chemical Society Reviews*, 34, 376-395, 10.1039/b307982c, 2005.

Morales, J. A., Treacy, J., and Coffey, S.: Urban ozone measurements using differential optical absorption spectroscopy, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 379, 51-55, 10.1007/s00216-004-2515-3, 2004.

Mount, G. H., and Williams, E. J.: An overview of the tropospheric OH photochemistry experiment, Fritz Peak Idaho Hill, Colorado, Fall 1993, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 102, 6171-6186, 1997.

Navas, M. J., Jimenez, A. M., and Galan, G.: Air analysis: Determination of nitrogen compounds by chemiluminescence, *Atmospheric Environment*, 31, 3603-3608, 10.1016/s1352-2310(97)00153-2, 1997.

Nielsen, T., Hansen, A. M., and Thomsen, E. L.: A convenient method for preparation of pure standards of peroxyacetyl nitrate for atmospheric analyses, *Atmospheric Environment* (1967), 16, 2447-2450, 1982.

NOAA: 2010 CalNex Science and Implementation Plan: Research at the Nexus of Air Quality and Climate Change, 2008.

Owen, S. M., Harley, P., Guenther, A., and Hewitt, C. N.: Light dependency of VOC emissions from selected Mediterranean plant species, *Atmospheric Environment*, 36, 3147-3159, 10.1016/s1352-2310(02)00235-2, 2002.

Park, S. S., Hong, S. B., Jung, Y. G., and Lee, J. H.: Measurements of PM₁₀ aerosol and gas-phase nitrous acid during fall season in a semi-urban atmosphere, *Atmospheric Environment*, 38, 293-304, 10.1016/j.atmosenv.2003.09.041, 2004.

Parrish, D. D., Trainer, M., Williams, E. J., Fahey, D. W., Hubler, G., Eubank, C. S., Liu, S. C., Murphy, P. C., Albritton, D. L., and Fehsenfeld, F. C.: MEASUREMENTS OF THE NO_x-O₃

PHOTOSTATIONARY STATE AT NIWOT RIDGE, COLORADO, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 91, 5361-5370, 10.1029/JD091iD05p05361, 1986.

Parrish, D. D., Ryerson, T. B., Mellqvist, J., Johansson, J., Fried, A., Richter, D., Walega, J. G., Washenfelder, R. A., de Gouw, J. A., Peischl, J., Aikin, K. C., McKeen, S. A., Frost, G. J., Fehsenfeld, F. C., and Herndon, S. C.: Primary and secondary sources of formaldehyde in urban atmospheres: Houston Texas region, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 3273-3288, 10.5194/acp-12-3273-2012, 2012.

Perner, D., Ehhalt, D. H., Patz, H. W., Platt, U., Roth, E. P., and Volz, A.: OH - RADICALS IN LOWER TROPOSPHERE, *Geophys. Res. Lett.*, 3, 466-468, 10.1029/GL003i008p00466, 1976.

Pietras, C., Boitel, C., Dupont, J. C., Haeffelin, M., Lapouge, F., Morille, Y., Noel, V., and Romand, B.: SIRTa, a multi-sensor platform for clouds and aerosols characterization in the atmosphere: infrastructure, objective and prospective - art. no. 67501A, in: *Lidar Technologies, Techniques, and Measurements for Atmospheric Remote Sensing III*, Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (Spie), A7501-A7501, 2007.

Platt, U., Perner, D., and Patz, H. W.: SIMULTANEOUS MEASUREMENT OF ATMOSPHERIC CH₂O, O₃, AND NO₂ BY DIFFERENTIAL OPTICAL-ABSORPTION, *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres*, 84, 6329-6335, 10.1029/JC084iC10p06329, 1979.

Platt, U., and Perner, D.: DIRECT MEASUREMENTS OF ATMOSPHERIC CH₂O, HNO₂, O₃, NO₂, AND SO₂ BY DIFFERENTIAL OPTICAL-ABSORPTION IN THE NEAR UV, *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres*, 85, 7453-7458, 10.1029/JC085iC12p07453, 1980.

Platt, U., Alicke, B., Dubois, R., Geyer, A., Hofzumahaus, A., Holland, F., Martinez, M., Mihelcic, D., Klupfel, T., Lohrmann, B., Patz, W., Perner, D., Rohrer, F., Schafer, J., and Stutz, J.: Free radicals and fast photochemistry during BERLIOZ, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 42, 359-394, 10.1023/a:1015707531660, 2002.

Pollack, I. B., Ryerson, T. B., Trainer, M., Parrish, D. D., Andrews, A. E., Atlas, E. L., Blake, D. R., Brown, S. S., Commane, R., Daube, B. C., de Gouw, J. A., Dube, W. P., Flynn, J., Frost, G. J., Gilman, J. B., Grossberg, N., Holloway, J. S., Kofler, J., Kort, E. A., Kuster, W. C., Lang, P. M., Lefer, B., Lueb, R. A., Neuman, J. A., Nowak, J. B., Novelli, P. C., Peischl, J., Perring, A. E., Roberts, J. M., Santoni, G., Schwarz, J. P., Spackman, J. R., Wagner, N. L., Warneke, C., Washenfelder, R. A., Wofsy, S. C., and Xiang, B.: Airborne and ground-based observations of a weekend effect in ozone, precursors, and oxidation products in the California South Coast Air Basin, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 117, 10.1029/2011jd016772, 2012.

Reiner, T., Hanke, M., and Arnold, F.: Atmospheric peroxy radical measurements by ion molecule reaction mass spectrometry: A novel analytical method using amplifying chemical conversion to sulfuric acid, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 102, 1311-1326, 1997.

Ren, X. R., Harder, H., Martinez, M., Leshner, R. L., Oliger, A., Simpas, J. B., Brune, W. H., Schwab, J. J., Demerjian, K. L., He, Y., Zhou, X. L., and Gao, H. G.: OH and HO₂ chemistry in the urban atmosphere of New York City, *Atmospheric Environment*, 37, 3639-3651, 2003a.

Ren, X. R., Harder, H., Martinez, M., Leshner, R. L., Oliger, A., Shirley, T., Adams, J., Simpas, J. B., and Brune, W. H.: HO_x concentrations and OH reactivity observations in New York City during PMTACS-NY2001, *Atmospheric Environment*, 37, 3627-3637, 10.1016/s1352-2310(03)00460-6, 2003b.

- Ren, X. R., Brune, W. H., Cantrell, C. A., Edwards, G. D., Shirley, T., Metcalf, A. R., and Leshner, R. L.: Hydroxyl and peroxy radical chemistry in a rural area of Central Pennsylvania: Observations and model comparisons, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 52, 231-257, 2005.
- Ren, X. R., Brune, W. H., Oliger, A., Metcalf, A. R., Simpas, J. B., Shirley, T., Schwab, J. J., Bai, C. H., Roychowdhury, U., Li, Y. Q., Cai, C. X., Demerjian, K. L., He, Y., Zhou, X. L., Gao, H. L., and Hou, J.: OH, HO₂, and OH reactivity during the PMTACS-NY Whiteface Mountain 2002 campaign: Observations and model comparison, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111, 2006a.
- Ren, X. R., Brune, W. H., Mao, J. Q., Mitchell, M. J., Leshner, R. L., Simpas, J. B., Metcalf, A. R., Schwab, J. J., Cai, C. X., Li, Y. Q., Demerjian, K. L., Felton, H. D., Boynton, G., Adams, A., Perry, J., He, Y., Zhou, X. L., and Hou, J.: Behavior of OH and HO₂ in the winter atmosphere in New York city, *Atmospheric Environment*, 40, S252-S263, 10.1016/j.atmosenv.2005.11.073, 2006b.
- Ren, X. R., Olson, J. R., Crawford, J. H., Brune, W. H., Mao, J. Q., Long, R. B., Chen, Z., Chen, G., Avery, M. A., Sachse, G. W., Barrick, J. D., Diskin, G. S., Huey, L. G., Fried, A., Cohen, R. C., Heikes, B., Wennberg, P. O., Singh, H. B., Blake, D. R., and Shetter, R. E.: HO(x) chemistry during INTEX-A 2004: Observation, model calculation, and comparison with previous studies, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 113, 2008.
- Roberts, J. M., and Bertman, S. B.: THE THERMAL-DECOMPOSITION OF PEROXYACETIC NITRIC ANHYDRIDE (PAN) AND PEROXYMETHACRYLIC NITRIC ANHYDRIDE (MPAN), *International Journal of Chemical Kinetics*, 24, 297-307, 10.1002/kin.550240307, 1992.
- Rohrer, F., Bruning, D., Grobler, E. S., Weber, M., Ehhalt, D. H., Neubert, R., Schussler, W., and Levin, I.: Mixing ratios and photostationary state of NO and NO₂ observed during the POPCORN field campaign at a rural site in Germany, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 31, 119-137, 10.1023/a:1006166116242, 1998.
- Rohrer, F., and Berresheim, H.: Strong correlation between levels of tropospheric hydroxyl radicals and solar ultraviolet radiation, *Nature*, 442, 184-187, 10.1038/nature04924, 2006.
- Ruggaber, A., Dlugi, R., and Nakajima, T.: MODELING RADIATION QUANTITIES AND PHOTOLYSIS FREQUENCIES IN THE TROPOSPHERE, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 18, 171-210, 10.1007/bf00696813, 1994.
- Saliba, N. A., Mochida, M., and Finlayson-Pitts, B. J.: Laboratory studies of sources of HONO in polluted urban atmospheres, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 3229-3232, 10.1029/2000gl011724, 2000.
- Salisbury, G., Rickard, A. R., Monks, P. S., Allan, B. J., Bauguitte, S., Penkett, S. A., Carslaw, N., Lewis, A. C., Creasey, D. J., Heard, D. E., Jacobs, P. J., and Lee, J. D.: Production of peroxy radicals at night via reactions of ozone and the nitrate radical in the marine boundary layer, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 106, 12669-12687, 10.1029/2000jd900754, 2001.
- Saunders, S. M., Jenkin, M. E., Derwent, R. G., and Pilling, M. J.: World Wide Web site of a Master Chemical Mechanism (MCM) for use in tropospheric chemistry models, *Atmospheric Environment*, 31, 1249-1249, 1997.
- Saunders, S. M., Jenkin, M. E., Derwent, R. G., and Pilling, M. J.: Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 161-180, 2003.
- Sauvage, S., Plaisance, H., Locoge, N., Wroblewski, A., Coddeville, P., and Galloo, J. C.: Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas, *Atmospheric Environment*, 43, 2430-2441, 10.1016/j.atmosenv.2009.02.001, 2009.

Schiff, H. I., Mackay, G. I., Castledine, C., Harris, G. W., and Tran, Q.: ATMOSPHERIC MEASUREMENTS OF NITROGEN-DIOXIDE WITH A SENSITIVE LUMINOL INSTRUMENT, *Water Air and Soil Pollution*, 30, 105-114, 10.1007/bf00305179, 1986.

Seinfeld, J. H., Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics*, edited by: Wiley-Interscience, New York, 1998.

Shirley, T. R., Brune, W. H., Ren, X., Mao, J., Leshner, R., Cardenas, B., Volkamer, R., Molina, L. T., Molina, M. J., Lamb, B., Velasco, E., Jobson, T., and Alexander, M.: Atmospheric oxidation in the Mexico City Metropolitan Area (MCMA) during April 2003, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 2753-2765, 2006.

Shrestha, A. B., Wake, C. P., and Dibb, J. E.: Chemical composition of aerosol and snow in the high Himalaya during the summer monsoon season, *Atmospheric Environment*, 31, 2815-2826, 10.1016/s1352-2310(97)00047-2, 1997.

Skov, H., Lindskog, A., Palmgren, F., and Christensen, C. S.: An overview of commonly used methods for measuring benzene in ambient air, *Atmospheric Environment*, 35, S141-S148, 2001.

Smith, S. C., Lee, J. D., Bloss, W. J., Johnson, G. P., Ingham, T., and Heard, D. E.: Concentrations of OH and HO₂ radicals during NAMBLEX: measurements and steady state analysis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1435-1453, 2006.

Sommariva, R., Bloss, W. J., Brough, N., Carslaw, N., Flynn, M., Haggerstone, A. L., Heard, D. E., Hopkins, J. R., Lee, J. D., Lewis, A. C., McFiggans, G., Monks, P. S., Penkett, S. A., Pilling, M. J., Plane, J. M. C., Read, K. A., Saiz-Lopez, A., Rickard, A. R., and Williams, P. I.: OH and HO₂ chemistry during NAMBLEX: roles of oxygenates, halogen oxides and heterogeneous uptake, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1135-1153, 2006.

Sorgel, M., Regelin, E., Bozem, H., Diesch, J. M., Drewnick, F., Fischer, H., Harder, H., Held, A., Hosaynali-Beygi, Z., Martinez, M., and Zetzsch, C.: Quantification of the unknown HONO daytime source and its relation to NO₂, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 10433-10447, 10.5194/acp-11-10433-2011, 2011.

Steinbacher, M., Zellweger, C., Schwarzenbach, B., Bugmann, S., Buchmann, B., Ordonez, C., Prevot, A. S. H., and Hueglin, C.: Nitrogen oxide measurements at rural sites in Switzerland: Bias of conventional measurement techniques, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112, 10.1029/2006jd007971, 2007.

Stemmler, K., Ammann, M., Donders, C., Kleffmann, J., and George, C.: Photosensitized reduction of nitrogen dioxide on humic acid as a source of nitrous acid, *Nature*, 440, 195-198, 10.1038/nature04603, 2006.

Stockwell, W. R., and Calvert, J. G.: THE MECHANISM OF NO₃ AND HONO FORMATION IN THE NIGHTTIME CHEMISTRY OF THE URBAN ATMOSPHERE, *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres*, 88, 6673-6682, 10.1029/JC088iC11p06673, 1983.

Stockwell, W. R., Kirchner, F., Kuhn, M., and Seefeld, S.: A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 102, 25847-25879, 10.1029/97jd00849, 1997.

Stohl, A., Forster, C., Frank, A., Seibert, P., and Wotawa, G.: Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 2461-2474, 2005.

Stutz, J., Alicke, B., and Neftel, A.: Nitrous acid formation in the urban atmosphere: Gradient measurements of NO₂ and HONO over grass in Milan, Italy, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107, 10.1029/2001jd000390, 2002.

Stutz, J., Oh, H. J., Whitlow, S. I., Anderson, C., Dibbb, J. E., Flynn, J. H., Rappengluck, B., and Lefer, B.: Simultaneous DOAS and mist-chamber IC measurements of HONO in Houston, TX, *Atmospheric Environment*, 44, 4090-4098, 10.1016/j.atmosenv.2009.02.003, 2010.

Su, H., Cheng, Y. F., Shao, M., Gao, D. F., Yu, Z. Y., Zeng, L. M., Slanina, J., Zhang, Y. H., and Wiedensohler, A.: Nitrous acid (HONO) and its daytime sources at a rural site during the 2004 PRIDE-PRD experiment in China, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 113, 10.1029/2007jd009060, 2008.

Su, H., Cheng, Y. F., Oswald, R., Behrendt, T., Trebs, I., Meixner, F. X., Andreae, M. O., Cheng, P., Zhang, Y., and Poschl, U.: Soil Nitrite as a Source of Atmospheric HONO and OH Radicals, *Science*, 333, 1616-1618, 10.1126/science.1207687, 2011.

Takenaka, N., Terada, H., Oro, Y., Hiroi, M., Yoshikawa, H., Okitsu, K., and Bandow, H.: A new method for the measurement of trace amounts of HONO in the atmosphere using an air-dragged aqua-membrane-type denuder and fluorescence detection, *Analyst*, 129, 1130-1136, 10.1039/b407726a, 2004.

Tan, D., Faloon, I., Simpas, J. B., Brune, W., Shepson, P. B., Couch, T. L., Sumner, A. L., Carroll, M. A., Thornberry, T., Apel, E., Riener, D., and Stockwell, W.: HO_x budgets in a deciduous forest: Results from the PROPHET summer 1998 campaign, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 106, 24407-24427, 2001.

Tanner, D. J., Jefferson, A., and Eisele, F. L.: Selected ion chemical ionization mass spectrometric measurement of OH, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 102, 6415-6425, 1997.

Thornton, J. A., Wooldridge, P. J., Cohen, R. C., Martinez, M., Harder, H., Brune, W. H., Williams, E. J., Roberts, J. M., Fehsenfeld, F. C., Hall, S. R., Shetter, R. E., Wert, B. P., and Fried, A.: Ozone production rates as a function of NO_x abundances and HO_x production rates in the Nashville urban plume, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107, 10.1029/2001jd000932, 2002.

Thornton, J., and Abbatt, J. P. D.: Measurements of HO₂ uptake to aqueous aerosol: Mass accommodation coefficients and net reactive loss, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 110, 10.1029/2004jd005402, 2005.

United Nations: World urbanization Prospects, the 2011 Revision., 2011.

Veres, P., Roberts, J. M., Burling, I. R., Warneke, C., de Gouw, J., and Yokelson, R. J.: Measurements of gas-phase inorganic and organic acids from biomass fires by negative-ion proton-transfer chemical-ionization mass spectrometry, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 115, 10.1029/2010jd014033, 2010.

Verwer, J. G., and Vanloon, M.: An Evaluation of Explicit Pseudo-Steady-State Approximation Schemes for Stiff Ode Systems from Chemical-Kinetics, *Journal of Computational Physics*, 113, 347-352, 1994.

Verwer, J. G., Blom, J. G., VanLoon, M., and Spee, E. J.: A comparison of stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems, *Atmospheric Environment*, 30, 49-58, 1996.

Villena, G., Kleffmann, J., Kurtenbach, R., Wiesen, P., Lissi, E., Rubio, M. A., Croxatto, G., and Rappengluck, B.: Vertical gradients of HONO, NO_x and O₃ in Santiago de Chile, *Atmospheric Environment*, 45, 3867-3873, 10.1016/j.atmosenv.2011.01.073, 2011.

Visconti, G.: Fundamentals of physics and chemistry of the atmosphere, Springer, 2001.

Volkamer, R., Sheehy, P., Molina, L. T., and Molina, M. J.: Oxidative capacity of the Mexico City atmosphere - Part 1: A radical source perspective, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 6969-6991, 10.5194/acp-10-6969-2010, 2010.

Wang, L. M., and Zhang, J. S.: Detection of nitrous acid by cavity ring down spectroscopy, *Environmental Science & Technology*, 34, 4221-4227, 10.1021/es0011055, 2000.

Wang, J.: Caractérisation et mise en oeuvre d'une nouvelle Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique (Projet CESAM), Université paris Diderot, Paris, 2010.

Wang, J., Doussin, J. F., Perrier, S., Perraudin, E., Katrib, Y., Pangui, E., and Picquet-Varrault, B.: Design of a new multi-phase experimental simulation chamber for atmospheric photochemical, aerosol and cloud chemistry research, *Atmospheric Measurement Techniques*, 4, 2465-2494, 10.5194/amt-4-2465-2011, 2011.

Webb, A. R., Stromberg, I. M., Li, H., and Bartlett, L. M.: Airborne spectral measurements of surface reflectivity at ultraviolet and visible wavelengths, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105, 4945-4948, 10.1029/1999jd900813, 2000.

Williams, E. J., Baumann, K., Roberts, J. M., Bertman, S. B., Norton, R. B., Fehsenfeld, F. C., Springston, S. R., Nunnermacker, L. J., Newman, L., Olszyna, K., Meagher, J., Hartsell, B., Edgerton, E., Pearson, J. R., and Rodgers, M. O.: Intercomparison of ground-based NO_y measurement techniques, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 103, 22261-22280, 10.1029/98jd00074, 1998.

Winer, A. M., Peters, J. W., Smith, J. P., and Pitts, J. N.: RESPONSE OF COMMERCIAL CHEMILUMINESCENT NO-NO₂ ANALYZERS TO OTHER NITROGEN-CONTAINING COMPOUNDS, *Environmental Science & Technology*, 8, 1118-1121, 10.1021/es60098a004, 1974.

Wisthaler, A., Apel, E. C., Bossmeyer, J., Hansel, A., Junkermann, W., Koppmann, R., Meier, R., Müller, K., Solomon, S. J., Steinbrecher, R., Tillmann, R., and Brauers, T.: Technical Note: Intercomparison of formaldehyde measurements at the atmosphere simulation chamber SAPHIR, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 2189-2200, 2008.

Wong, K. W., Tsai, C., Lefer, B., Haman, C., Grossberg, N., Brune, W. H., Ren, X., Luke, W., and Stutz, J.: Daytime HONO vertical gradients during SHARP 2009 in Houston, TX, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 635-652, 10.5194/acp-12-635-2012, 2012.

Yang, J., Honrath, R. E., Peterson, M. C., Parrish, D. D., and Warshawsky, M.: Photostationary state deviation-estimated peroxy radicals and their implications for HO_x and ozone photochemistry at a remote northern Atlantic coastal site, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 109, 10.1029/2003jd003983, 2004.

Zhou, X. L., Beine, H. J., Honrath, R. E., Fuentes, J. D., Simpson, W., Shepson, P. B., and Bottenheim, J. W.: Snowpack photochemical production of HONO: a major source of OH in the Arctic boundary layer in springtime, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 4087-4090, 10.1029/2001gl013531, 2001.

Zhou, X. L., Civerolo, K., Dai, H. P., Huang, G., Schwab, J., and Demerjian, K.: Summertime nitrous acid chemistry in the atmospheric boundary layer at a rural site in New York State, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107, 10.1029/2001jd001539, 2002.

Zhou, X. L., Gao, H. L., He, Y., Huang, G., Bertman, S. B., Civerolo, K., and Schwab, J.: Nitric acid photolysis on surfaces in low-NO_x environments: Significant atmospheric implications, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 10.1029/2003gl018620, 2003.

Résumé

Le radical OH est le principal oxydant de l'atmosphère diurne. Celui-ci est donc au cœur d'une chimie complexe mettant en jeu d'autres espèces radicalaires formant ainsi un cycle appelé cycle radicalaire. Il est ainsi responsable de la transformation de la majorité des composés émis ou formés dans l'atmosphère et donc de la formation de polluants secondaires, tels que l'ozone ou les aérosols organiques secondaires, pouvant avoir des effets très néfastes pour la santé humaine ou des effets non négligeables sur le climat. Une des principales sources conduisant à l'initiation de ce cycle est la photolyse de l'acide nitreux. Or, la nature et l'intensité des sources de l'acide nitreux sont encore sujettes à débat.

L'objectif de ma thèse était donc d'étudier cette chimie radicalaire ainsi que la chimie de l'acide nitreux dans divers environnements afin d'améliorer la compréhension des processus d'oxydation sévissant dans l'atmosphère. Pour répondre à ces objectifs, ce travail de thèse s'est appuyé sur les résultats collectés lors de campagnes de terrain menées dans des environnements différents et à des saisons variées : les campagnes MEGAPOLI été et hiver qui se sont déroulées dans un environnement suburbain de la banlieue de Paris à l'été 2009 et à l'hiver 2010 et enfin la campagne CalNEX qui s'est déroulée dans un environnement pollué de la banlieue de Los Angeles durant le printemps 2010.

En s'appuyant sur les résultats de ces campagnes, une méthodologie, consistant en l'utilisation de calculs simples type hypothèse de l'état quasi-stationnaire ou plus complexes type modélisation 0D incluant un schéma chimique détaillé (le MCM) et contraint avec l'ensemble des mesures, a été développée et comparée avec les mesures de concentrations de radicaux afin de tester l'état de nos connaissances. Le modèle 0D a également permis d'étudier le bilan radicalaire dans ces trois environnements. Enfin, une comparaison des concentrations d'HONO mesurées et calculées pour les trois environnements a été menée, conduisant à l'identification d'une source additionnelle probablement de même nature dans les trois environnements étudiés.

Mots clés : Photochimie, radicaux, acide nitreux, campagnes de terrain, modélisation

Abstract

OH is the main oxidant of the troposphere during daytime hours. It is, thus, a key species for the complex atmospheric chemistry which involves other radical species and therefore leading to a radical cycle. This cycle is responsible for the transformation of the majority of the compounds emitted or formed in the atmosphere and thus of the formation of secondary pollutants, such as ozone and secondary organic aerosols which can have harmful effect on human health or important effects on climate. One of the main radical sources in the troposphere is the photolysis of nitrous acid. However, the intensity and the nature of the whole sources of HONO are still unknown.

The aim of my thesis was, therefore, to study radical chemistry and nitrous acid chemistry in different environments in order to improve our understanding of oxidation processes occurring in the atmosphere. To answer to these objectives, this work was based on results obtained during field campaigns which took place in different environments and at different periods of year: the MEGAPOLI summer and winter campaign which took place in a suburban environments of Paris suburbs during the summer 2009 and the winter 2010 and finally the CalNEX campaign which took place in a polluted environment of the suburbs of Los Angeles during the spring 2010.

Dealing with the results of these campaigns, a methodology consisting in the use of simple calculation such as the photostationary state hypothesis or more complex approach such as a 0D box model containing a detailed chemical mechanism (the MCM) and being constrained with all the measurements, has been developed and compared with the measured radical concentrations in order to test our knowledge. The 0D box model, also, allowed studying the radical budget in these three environments. Finally, a comparison between the measured and calculated HONO concentrations for the three environments has been conducted. This comparison leads to the identification of an additional HONO source, which is probably of the same nature in the three environments.

Keywords : Photochemistry, radicals, nitrous acid, field campaign, modelisation